



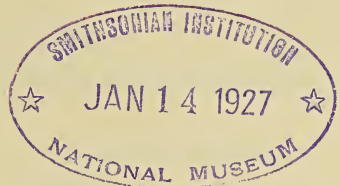


Vol. 38

$\frac{9}{23}$

103453
Smith.

19



BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT : S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. Ladislas Natanson,
Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

506.438
.A33

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

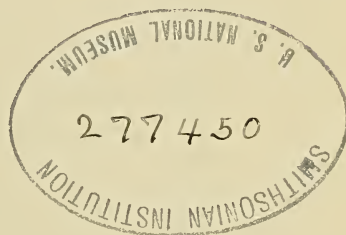
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE

ANNÉE 1907.



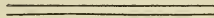
CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

Table des matières.

	Page
M. Smoluchowski. Contribution à la théorie du mouvement des liquides visqueux; en particulier des problèmes en deux dimensions	1
V. Humnicki. Sur la condensation de l'acétoguanamine avec des aldéhydes aromatiques	16
W. Kudelka. Anatomie comparée des organes végétatifs des Groseilliers (Ribes)	24
M. P. Rudzki. Sur la profondeur du foyer du tremblement de terre de la Calabre du 8 Sept. 1905	40
J. Nowak. La flore fossile sénonienne de Potylicz	45
L. Marchlewski. Nouvelle preuve de la parenté chimique entre la matière colorante du sang et la chlorophylle	57
H. Zapałowicz. Revue critique de la flore de la Galicie. VIII partie . .	59
J. Laub. Sur les rayons cathodiques secondaires	61
J. Grzybowski. Borysław. Une monographie géologique	87
A. Korczyński et L. Marchlewski. Études sur les matières colorantes des racines de <i>Datisca Cannabina</i> , II	124
J. Czajkowski. Sur la préparation artificielle des sérums thérapeutiques	127
S. Zaremba. L'équation biharmonique* et une classe remarquable de fonctions fondamentales harmoniques	147
A. Bolland. Sur la réaction du gaïac et de l'oxyhémoglobine	196
E. Jentys. Sur la nature chimique et la structure de l'amidon	203
H. Zapałowicz. Revue critique de la flore de la Galicie. IX partie . .	253
St. Saski. Sur les microbes anaérobies dans les tissus normaux	255
Gizela Goldfinger. Sur le développement des sacs lymphatiques dans les membres postérieurs de la Grenouille	259
L. Grabowski. Sur les erreurs physiologiques dans les mesures astronomiques faites au moyen de micromètres d'occultation	278
E. Piasecki. Contribution à l'étude des lois du travail musculaire volontaire	292
L. Natanson. Sur la théorie électro-magnétique de la dispersion et de l'extinction dans les corps gazeux	316
Séance publique annuelle de l'Académie du 7 mai 1907	355

	Page
M. Konopacki. Sur la respiration des lombrics	357
H. Merczyng. Sur le mouvement des liquides à grande vitesse par des conduites très larges	431
A. Bolland. Sur la réaction d'aloïne avec l'oxyhémoglobine	441
K. Kling. Sur l'aldéhyde para-tolylacétique et ses dérivés	448
M. Siedlecki. Étude de la structure et du cycle évolutif de <i>Caryotropha Mesnili</i>	453
Marie Sadzewicz. Sur l'ainsi dite fatigue photo-électrique des plaques métalliques	497
K. Wójcik. Blocs exotiques dans le flysch de Kruhel Wielki, près de Przemyśl	499
E. Rosenhauch. Sur le développement embryonnaire de la cellule mucipare	529
Z. Wójcicki. Les noyaux dans les cellules des appendices du suspenseur de la capucine	550
— Structure du sac embryonnaire de la capucine	557
VI. Kulczyński. Fragmenta arachnologica, V	570
A. Karpiński et Br. Niklewski. De l'influence de la matière organique sur la nitrification dans les cultures impures	596
T. Koźniewski et L. Marchlewski. Études sur la chlorophylle	616
H. Zapałowicz. Revue critique de la flore de la Galicie, X partie	631
J. Merunowicz et J. Zaleski. Études sur les hémimes	633
J. Zaleski. Applications de la méthode des combustions élémentaires de M. Dennstedt aux analyses des dérivés de la matière colorante du sang	646
W. Dziwulski. Perturbations séculaires dans le mouvement de certaines petites planètes causées par la planète Mars	651
L. Bruner et St. Tolłoczko. Sur la vitesse de dissolution des corps solides. II partie	672
L. Bruner et J. Dłuska. Sur la dynamique chimique de la bromuration du toluène	691
L. Bruner. Sur la conductibilité électrique du brome et de l'iode en solution nitrobenzénique	731
W. Łoziński. L'origine des cavités lacustres pleistocènes de la Basse-Galicie	738
S. Krzemieniewski. Études physiologiques sur l' <i>Azotobacter chroococcum</i> Beij.	746
Z. Thullie. Sur les phénomènes du diamagnétisme et la théorie des électrons	749
St. Welecki. Sur l'action physiologique de la glande surrénale et de l'adrénaline	768
M. Kowalewski. Études helminthologiques, X partie. Contribution à l'étude de deux Cestodes d'oiseaux	774
S. Dąbrowski. Sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines	777
A. Korn. Solution générale du problème biharmonique dans l'espace	837
St. Niementowski. Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. II-e partie	895
M. Raciborski. Sur la croissance des cellules à pas	898

	Page
M. P. Rudzki. La gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun, réduite à l'aide d'une nouvelle méthode	937
J. Morozewicz. Sur la composition chimique de la néphéline	958
L. Żłobicki. L'influence du radium sur la conduction électrolytique des solutions colloïdales	1009
C. Zakrzewski. Sur un analyseur elliptique à pénombre	1016
L. Lewiński. Les dépôts jurassiques de la „chaîne de Sulejów“	1026
L. Marchlewski et J. Robel. Etudes sur les chlorophylles	1037
K. Żorawski. Sur une relation concernant les équations aux dérivées par- tielles du premier ordre	1040
W. Sierpiński. Sur le développement de l'expression $\sqrt[m]{a}$ en un produit infini	1052
M. Smoluchowski. Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs	1057
H. Merczyng. Joachimi Stegmani Institutionum mathematicarum libri II, Racoviae 1630	1075
H. Zapałowicz. Revue critique de la flore de la Galicie, XI partie	1079
M. P. Rudzki. Remarque au sujet de mon mémoire „La gravité à Cra- covie, S. Francisco etc. . . .“	1081



Errata.

- Page 805 ligne 14 *lire* contient près de 61% de soufre facilement détachable par rapport au soufre total.
omettre après déduction de la petite quantité de soufre à l'état d'ac. sulfurique.
- Page 820 ligne 13 *lire* contient 61% de soufre.
- Page 822 ligne 4 (d'en bas) *lire* de 61% à 45.6%.
-
-

506 436
N° 1.

JANVIER.

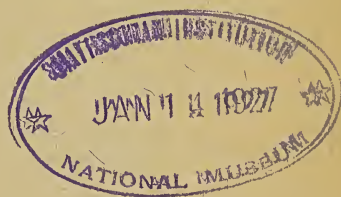
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. Joseph Rostański,
Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademij Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 1.

Janvier

1907.

- Sommaire:** 1. M. MARIE SMOLUCHOWSKI. Contribution à la théorie du mouvement des liquides visqueux; en particulier des problèmes en deux dimensions.
2. M. V. HUMNICKI. Sur la condensation de l'acétoguanamine avec des aldéhydes aromatiques.
3. M. W. KUDELKA. Anatomie comparée des organes végétatifs des Groseilliers (Ribes).
4. M. M. P. RUDZKI. Sur la profondeur du foyer du tremblement de terre de la Calabre du 8 Sept. 1905.
5. M. J. NOWAK. La flore fossile sénonienne de Potylicz.

Séance du lundi 7 Janvier 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

1. M. MARIE SMOLUCHOWSKI. Przyczynek do teorii ruchów cieczy lepkiej, a zwłaszcza zagadnień dwuwymiarowych. (*Contribution à la théorie du mouvement des liquides visqueux; en particulier des problèmes en deux dimensions*). Mémoire présenté par M. L. Natanson m. t. le 7 Janvier 1907.

I. Conditions qui suffisent à la détermination du mouvement.

§ 1. D'après les recherches de Helmholtz, de Korteweg et de lord Rayleigh¹⁾, les équations qui définissent le mouvement lent des liquides visqueux au cas du régime permanent, c'est-à-dire:

$$\begin{aligned}\frac{\partial p}{\partial x} &= \mu \nabla^2 u \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= \mu \nabla^2 v \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \mu \nabla^2 w\end{aligned}\tag{1}$$

n'ont qu'une seule intégrale, satisfaisant aux conditions de la continuité et à la condition que les vitesses u , v , w prennent des va-

¹⁾ Helmholtz, Wissensch. Abh. I, p. 223, Korteweg, Phil. Mag. 16, p. 112 (1883), Rayleigh, Phil. Mag. 36, p. 354 (1893).

leurs données à la surface de l'espace envisagé. Donc, si l'on a trouvé une telle solution, on sait que c'est la seule possible. Mais des difficultés se présentent lorsqu'on essaye, en s'appuyant sur ce théorème de construire des mouvements qui correspondent aux problèmes fournis par l'expérience.

D'abord, il faut remarquer que les preuves du théorème en question reposent sur la supposition sous-entendue que l'espace S , à la surface duquel les valeurs des vitesses sont données, n'est pas infini. Car elles exigent qu'une intégrale de la forme $\int F ds$ devienne zéro par suite de ce que la grandeur F y est égale à zéro; or, ce raisonnement n'est pas applicable au cas d'une surface S infinie, où $\lim_{\infty} F = 0$. En effet, nous rencontrerons plus loin quelques mouvements (§ 9, § 11) qui satisfont tous à la condition $\lim_{\infty} u = \lim_{\infty} v = \lim_{\infty} w = 0$ (tandis que la seule solution qui soit consistante avec l'immobilité du liquide aux parois d'un vaisseau de grandeur finie est l'état du repos absolu). Donc le théorème en question n'est pas vrai dans ce cas.

§ 2. Remarquons d'ailleurs qu'on établit un régime permanent du mouvement, en pratique, en reliant un conduit donné avec deux réservoirs où l'on maintient des pressions hydrostatiques différentes. L'expérience nous montre qu'alors le mouvement est défini, pour un conduit donné, par la différence de la pression exercée sur la surface du liquide dans ces deux réservoirs et qu'il est indépendant de la forme et des dimensions de ceux-là, s'ils sont de grandeur suffisante.

La question s'impose donc, si ces conditions aux limites données par l'expérience définissent aussi le problème théorique. Nous nous demanderons: dans quel cas suffira-t-il, pour déterminer le mouvement théorique, d'indiquer les valeurs limites de la pression, au lieu des trois composantes de vitesse?

Il est évident que la connaissance de la pression n'est pas suffisante, en général; mais si S est fini, il suffit de connaître les trois tensions p_{xn} , p_{yn} , p_{zn} , exercées sur la surface S , ce qui se vérifie aisément à l'aide de l'équation (2) qui va suivre.

§ 3. Dans le cas d'un espace infini, au contraire, on prouve une proposition qui explique les questions soulevées ci-haut: Une distribution donnée des tensions p_{xn} , p_{yn} , p_{zn} (de grandeur finie), exercées

dans l'infini, ne peut produire pour des parois données, qu'un seul mouvement „fini“.

Les mouvements seront appelés „finis“ dont les vitesses sont finies partout et, en outre, dont le flux total traversant la surface S — évalué d'après les valeurs absolues des vitesses — reste fini. lorsque S s'étend à l'infini dans toutes les directions.

C'est-à-dire:

$$\lim_{\infty} \int (v_n) dS = G.$$

Un cas spécial du mouvement fini, qui corresponde aux exemples réalisables en pratique, est le mouvement qu'on pourrait appeler „diaphragmatique“, c'est-à-dire, dont les lignes de flux peuvent s'étendre jusqu'à l'infini, mais de telle sorte qu'aucune ne reste dans une distance infinie dans toute son étendue. Car dans ce cas chaque tube de flux peut être coupé, dans l'endroit où il se trouve dans une distance finie, de telle manière que la somme des coupes transversales Σq soit finie. Par conséquent, le flux qui les traverse $\Sigma(v)q = F$ sera fini, et par suite de l'invariabilité du produit vq le long d'un tube de flux: $\lim_{\infty} \int (v_n) dS \leq 2F$. S'il n'y a pas de lignes de flux fermées, le signe d'égalité sera valable.

§ 4. D'abord il est facile de démontrer qu'il ne peut naître de mouvement fini, si les tensions à l'infini sont zéro. Cela résulte de l'équation qui exprime l'égalité du travail exercé par les tensions sur la surface S et de l'énergie dissipée par suite de la viscosité:

$$\iint [p_{xn}u + p_{yn}v + p_{zn}w] dS = \mu \iiint \Phi dx dy dz. \quad (2)$$

Cette équation, où Φ désigne la fonction dissipatrice¹⁾:

$$\begin{aligned} \Phi = 2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \\ + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \end{aligned}$$

s'obtient par la substitution des grandeurs:

$$\begin{aligned} p_{xn} = p_{xx}l + p_{xy}m + p_{xz}n = p l - \\ - \mu \left[2l \frac{\partial u}{\partial x} + m \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) + n \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

et par intégration partielle, en ayant égard aux équations (1).

¹⁾ Voir p. ex. Lamb Hydrodynamics p. 541 (1906).

L'intégrale double s'étend à la surface extérieure de S , aux parois immobiles, et en général à toutes les surfaces, où u , v , w , ou leurs dérivées sont discontinues. Mais des surfaces de discontinuité ne peuvent exister, pour des simples raisons de mécanique, au sein du liquide; ce n'est que sur certaines lignes ou dans certains points des parois, p. ex. sur des arêtes pointues, que de telles discontinuités sont admissibles. Dans ce cas doit être satisfaite la condition que la valeur du travail produit par les pressions sur une surface qui enveloppe ces endroits de discontinuité, se réduise à zéro, lorsque cette surface se rétrécit à zéro, puisque la paroi immobile ne peut pas produire de travail. Nous ne considérons que des telles solutions des équations (1) qui satisfont à ces conditions de continuité, car elles seules peuvent avoir une signification physique.

La partie de l'intégrale double de l'équation (2) qui se rapporte aux parois immobiles, ne contribue en rien à la valeur du travail, par suite de l'adhésion complète du liquide aux parois (c'est-à-dire de $u=v=w=0$). Il n'y reste que ce qui provient des parties de la surface S située au sein du liquide. La valeur absolue de cette intégrale sera moindre, évidemment, que le produit de la grandeur G (définie dans § 3) par les valeurs maxima des tensions p_{xn} qui agissent en S . Mais celles-ci se réduisent à zéro, lorsque nous étendons S à l'infini, ce qui fait disparaître l'intégrale double. Par conséquent, Φ sera zéro, ce qui exige qu'on ait partout $u=v=w=0$.

Les mouvements lents (1) obéissent à la loi de superposition, par conséquent on peut suivre dans le raisonnement une voie bien connue: s'il y avait deux différents mouvements finis u, v, w, u', v', w' , compatibles avec la même distribution des tensions p_{xn}, p_{yn}, p_{zn} , la différence $u-u', v-v', w-w'$, représenterait un mouvement produit par des tensions zéro; mais nous venons de démontrer que dans ce cas cette différence ne peut être que zéro. Donc notre proposition, concernant la détermination du mouvement à l'aide des trois tensions agissant à l'infini, est démontrée.

§ 5. Considérons encore l'état du mouvement à l'infini. On prouve aisément que le vaisseau dans lequel le mouvement a lieu, ne peut pas avoir une section d'aire finie dans l'infini, si un mouvement fini y est produit par des pressions finies agissant à l'infini.

Construisons d'abord une sphère à rayon R autour de l'origine des coordonnées, afin de préciser ce que nous appelons „section“;

ce sera cette partie de sa surface qui y est découpée par l'intersection avec les parois du vaisseau. Or, imaginons que cette section $\lim_{\infty} S$ soit finie. Dans ce cas il faut distinguer: ou les vitesses à l'infini sont infiniment petites, et, par conséquent, le travail accompli par les tensions est nul, ce qui entraîne, d'après (2), que Φ serait zéro partout, donc $u = v = w = 0$; ou ces vitesses, et, par conséquent, aussi la valeur du travail, y seraient finies; mais ceci serait en contradiction avec ce que Φ par suite des valeurs finies des dérivées $\frac{\partial u}{\partial x}$ etc. ne serait zéro nulle part, donc $\iiint \Phi dv$ serait infini; d'où résulte la nécessité d'une section $\lim_{\infty} S$ infinie.

Par conséquent, il faut, afin que le mouvement soit „fini“, que les vitesses soient infiniment petites à l'infini, comme $\frac{1}{R^2}$ dans le cas de trois dimensions, comme $\frac{1}{R}$ dans le cas de deux dimensions (avec exception possible de certains points singuliers). De même les dérivées $\frac{\partial u}{\partial x} \dots y$ seront nulles, en général, ce qui résulte aussi de ce que $\iiint \Phi dv$ doit être fini. D'où l'on conclura d'après (3) que:

$$\lim_{\infty} p_{xy} = \lim_{\infty} p_{xz} = \lim_{\infty} p_{yz} = 0; \quad \lim_{\infty} p_{xx} = \lim_{\infty} p_{yy} = \lim_{\infty} p_{zz} = 0.$$

Done, en général, il suffit, pour la détermination complète des mouvements finis, qui s'étendent à l'infini — problème correspondant aux phénomènes de pratique — de fixer la distribution d'une grandeur seulement: de la pression p qui subsiste à l'infini.

Cela explique les questions soulevées dans le § 2.

Mouvement en deux dimensions.

§ 6. Les mouvements en deux dimensions des liquides parfaits ont été examinés par un nombre de mathématiciens; mais on s'est occupé très peu au contraire, de pareils mouvements dans le cas de liquides visqueux, quoiqu'ils soient plus intéressants au point de vue physique. La transpiration des liquides entre des plateaux parallèles, le mouvement rotatoire des liquides entre des cylindres à axe commun et certains mouvements à l'intérieur d'un cercle.

étudiés par Rayleigh ¹⁾ à l'aide de la méthode des „sources et sinks“ sont à ce qu'il paraît les seuls exemples d'un régime permanent connus. Il me semble, par conséquent, que les exemples des pareils mouvements exposés plus loin ne sont pas dénués d'un certain intérêt, surtout puisqu'ils peuvent être considérés comme les types les plus simples d'un mouvement s'étendant à l'infini.

D'abord nous établirons une certaine forme de la solution générale des équations (1) dans le cas mentionné. Celles-ci peuvent s'écrire par suite de l'incompressibilité du liquide:

$$(4) \quad \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{\partial \zeta}{\partial y}; \quad \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \zeta}{\partial x}$$

où ζ , qui désigne la double vitesse de rotation $\zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}$, doit satisfaire à l'équation:

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} = 0.$$

Les lignes de pression égale et de tourbillonnement égal forment donc un système orthogonal:

$$\zeta + i \frac{p}{\mu} = f(x + i y).$$

Avec un p , tiré de cette relation pour un f donné, on pourrait intégrer les équations (1) en se servant des méthodes analogues à celles de la théorie du potentiel. Mais la solution se présente sous une forme beaucoup plus commode, lorsqu'on introduit la fonction de flux ψ , à l'aide des relations:

$$(6) \quad u = - \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

et les variables indépendantes: $\alpha = x + i y$, $\beta = x - i y$.

Il en résulte:

$$(7) \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} + \frac{\partial \psi}{\partial \beta}; \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = i \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} - \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right); \quad \zeta = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 4 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha \partial \beta}.$$

La fonction ψ doit satisfaire à l'équation qui se déduit de (5):

$$(8) \quad \frac{\partial^4 \psi}{\partial \alpha^2 \partial \beta^2} = 0$$

¹⁾ Phil. Mag. 36, p. 354 (1893).

dont la solution générale est:

$$\psi = \alpha f_1(\beta) + \beta f_2(\alpha) + f_3(\alpha) + f_4(\beta). \quad (9)$$

Mais comme $\zeta = 4[f_1'(\beta) + f_2'(\alpha)]$ doit être réel, ces solutions appartiendront à une des deux classes (f désignant une fonction réelle):

$$\text{A) } \psi = \alpha f(\beta) + \beta f(\alpha) \quad \text{B) } \psi = \frac{1}{i} \left[\alpha f(\beta) - \beta f(\alpha) \right] \quad (10)$$

$$\zeta = 4[f'(\alpha) + f'(\beta)] \quad \zeta = 4 \frac{f'(\beta) - f'(\alpha)}{i}$$

$$p = 4\mu \frac{f'(\alpha) - f'(\beta)}{i} \quad p = 4\mu [f'(\alpha) + f'(\beta)]$$

ou elles résulteront de la superposition de deux fonctions semblables et, en outre, d'un mouvement potentiel ordinaire correspondant aux termes f_3, f_4 :

$$\text{C) } \psi = g(\alpha) + g(\beta) \quad \text{ou} \quad \text{D) } \psi = \frac{g(\alpha) - g(\beta)}{i}. \quad (11)$$

Comme paroi du vaisseau nous pourrons regarder les surfaces, où $u = v = 0$, dont l'équation peut être mise sous la forme

$$u^2 + v^2 = 4 \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \frac{\partial \psi}{\partial \beta} = 0. \quad (12)$$

Mais nous ne savons pas trouver la solution qui corresponde à une certaine forme donnée des parois; et il n'est même pas certain, si de telles solutions existent toujours pour des parois de forme arbitraire. Nous savons seulement qu'en général, les fonctions f, g , n'ont pas de points singuliers dans l'espace rempli par le liquide, si le mouvement est fini; ceux-ci sont situés dans l'espace occupé par les parois ou au delà des parois.

§ 7. Nous étudierons en détail le cas le plus simple: celui d'une paroi plane: $y = 0$. Adoptons d'abord la forme (10 B) avec le mouvement potentiel correspondant (11 D), d'où résultent les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} u &= \alpha f'(\beta) + \beta f'(\alpha) - f(\alpha) - f(\beta) - g'(\alpha) - g'(\beta) \\ v &= \frac{1}{i} \left[\alpha f'(\beta) - \beta f'(\alpha) + f(\beta) - f(\alpha) + g'(\alpha) - g'(\beta) \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

En substituant $u = v = 0$ pour les valeurs $\alpha = \beta$ (c'est-à-dire $y = 0$) on parvient à la relation:

$$g'(\alpha) = \alpha f'(\alpha) - f(\alpha);$$

ces équations (13) deviennent

$$(14) \quad \begin{aligned} u &= (\beta - \alpha) \left[f'(\alpha) - f'(\beta) \right] \\ v &= \frac{1}{i} \left[2(f(\beta) - f(\alpha)) + (\alpha - \beta)(f'(\alpha) + f'(\beta)) \right]. \end{aligned}$$

Done on obtiendra un mouvement compatible avec la condition du repos à la paroi $y = 0$. en y substituant une fonction quelconque monodrome, mais ces mouvements qui n'appartiennent pas, en général, à la classe des mouvements finis, sont peu intéressants.

Adoptons la forme:

$$(15) \quad -f(\alpha) = \frac{1}{4} \sqrt{\alpha^2 - c^2} = \frac{1}{4} \sqrt{(\alpha + c)(\alpha - c)} = \frac{1}{4} \sqrt{r_1 r_2} e^{i \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}}$$

où $r_1, r_2, \theta_1, \theta_2$, désignent les rayons entre les points $\pm c$ et le point α , et les angles enfermés avec l'axe X , tandis que r, θ désigneront dans ce qui suit, les valeurs analogues par rapport au point 0 .

Cette fonction n'est pas monodrome, mais en la substituant dans (14)¹⁾ on remarque que les vitesses:

$$(16) \quad \begin{aligned} u &= -\frac{r^2}{\sqrt{r_1 r_2}} \sin \theta \sin \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \\ v &= \frac{r^2}{\sqrt{r_1 r_2}} \cos \theta \sin \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) + \frac{c^2}{\sqrt{r_1 r_2}} \sin \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \end{aligned}$$

s'évanouissent pour $\theta_1 = \theta = \theta_2 = 0$ et pour $\theta_1 = \theta = \theta_2 = \pi$, c'est-à-dire pour les parties de l'axe des X situées entre $x = +1$, $x = \infty$

¹⁾ En se servant de la transformation:

$$\begin{aligned} \sqrt{\alpha^2 - c^2} - \sqrt{\beta^2 - c^2} + \frac{\alpha\beta}{\sqrt{\alpha^2 - c^2}} - \frac{\alpha\beta}{\sqrt{\beta^2 - c^2}} = \\ = (\alpha + \beta) \left[\frac{\alpha}{\alpha^2 - c^2} - \frac{\beta}{\beta^2 - c^2} \right] + c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - c^2}} - \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 - c^2}} \right]. \end{aligned}$$

et entre $x = -1$ et $x = -\infty$. Par conséquent, on peut adopter ces parties comme des parois infranchissables, ce qui rend la fonction f monodrome.

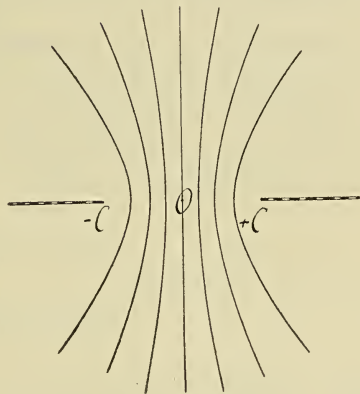


Fig. 1.

Les équations (10) nous donnent les valeurs du tourbillonnement:

$$\zeta = \frac{1}{i} \left\{ \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 - c^2}} - \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 - c^2}} \right\} = \frac{2r}{\sqrt{r_1 r_2}} \sin \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \quad (17)$$

et de la pression (comme fonction adjointe):

$$p = -\mu \frac{2r}{\sqrt{r_1 r_2}} \cos \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right). \quad (18)$$

Dans des distances infinies on aura $\lim_{\infty} \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) = 0$ pour des y positifs, $\lim_{\infty} \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) = \pi$ pour des y négatifs, et, par conséquent, $\lim_{\infty} \zeta = 0$; $\lim_{+\infty} p = -2\mu$ ou $\lim_{-\infty} p = +2\mu$ pour les parties correspondantes de l'espace.

La différence de pression des deux côtés de la paroi, qui produit le mouvement, est 4μ unités; pour des valeurs différentes il ne faudrait qu'augmenter toutes les vitesses dans la même proportion.

La vitesse entre les points $\pm c$ est $v = \sqrt{c^2 - x^2}$, et la quantité totale du liquide qui passe par cette ouverture:

$$(19) \quad F' = 2 \int_0^c \sqrt{c^2 - x^2} dx = \frac{c^2 \pi}{2}$$

ou en fonction de la pression active $\triangle p$: $F' = \frac{c^2 \pi}{8 \mu} \triangle p$.

C'est là un mouvement fini et c'est le seul qui corresponde à une telle différence de pression des deux côtés. Les lignes de flux qui représentent cet écoulement sont tracées pour des valeurs équidistantes de ψ dans la fig. (1). On obtient cette fonction ψ des équations (10, 11) en y introduisant les valeurs f, g :

$$\psi = r \sqrt{r_1 r_2} \sin \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) + c^2 \operatorname{arctg} \frac{r \sin \theta + \sqrt{r_1 r_2} \sin \frac{\theta + \theta}{2}}{r \cos \theta + \sqrt{r_1 r_2} \cos \frac{\theta_1 + \theta}{2}}$$

§ 8. Il faut encore compléter cette analyse en examinant l'état du mouvement à l'infini et dans le voisinage immédiat des points $\pm c$. Pour une distance r très grande on a:

$$(20) \quad \lim \left[\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right] = \lim \left\{ -\frac{c^2}{2} \frac{\frac{\theta_1 - \theta}{c} - \frac{\theta - \theta_2}{c}}{c} \right\} = \\ = -\frac{c^2}{2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = -\frac{c^2 \sin \theta \cos \theta}{r^2}.$$

Comme ceci est une quantité très petite, on tire de (16):

$$(21) \quad \lim u = \frac{c^2 \sin^2 \theta \cos \theta}{r} = \frac{c^2 x y^2}{r^4} \\ \lim v = \frac{c^2 \sin^3 \theta}{r} = \frac{c^2 y^3}{r^4}.$$

Dans une distance considérable de l'ouverture le liquide est animé d'une vitesse radiale:

$$V = \frac{c^2}{r} \sin^2 \theta.$$

Ces équations (21) peuvent être considérées comme la définition d'un écoulement par une ouverture très petite (de largeur $2c$) percée dans la paroi $y = 0$, elles coïncident avec la solution obtenue par lord Rayleigh, pour l'écoulement d'une source, située dans la

périphérie d'un cercle (équation 22' loc. cit.), dans le voisinage immédiat de cette source.

La même solution s'obtient directement de (14) en y mettant: $f(\alpha) = \frac{c^2}{8\alpha}$, mais cette méthode n'indique pas le mouvement du liquide au point singulier $r=0$. On déduit:

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{c^2}{4} (2\theta - \sin 2\theta) \\ \zeta &= -c^2 \frac{\sin 2\theta}{r^2} \\ p &= -c^2 \frac{\cos 2\theta}{r^2}\end{aligned}\tag{22}$$

qui résultent aussi des équations (17, 18) à l'aide du développement:

$$\lim \log \frac{r}{\sqrt{r_1 r_2}} = -\frac{c^2}{2} \frac{\partial^2 (\log r)}{\partial x^2} = -\frac{c^2}{2} \frac{1 - 2 \cos^2 \theta}{r^2} . \tag{23}$$

Pour une distribution donnée des sources et des déversoirs sur la paroi $y=0$ le mouvement résultant, compatible avec la condition du repos sur le reste de cette paroi, s'obtiendrait par sommation (ou intégration) d'expressions (21), multipliées par des constantes.

§ 9. Afin d'examiner l'état du mouvement dans le voisinage immédiat des points $\pm c$, développons la fonction (16) en nous servant des relations:

$$r \sin \theta = r_1 \sin \theta_1; \quad r \cos \theta = c + r_1 \cos \theta_1,$$

ce qui donne, en négligeant les termes d'ordre supérieur:

$$\begin{aligned}u &= \sqrt{2c} \sqrt{r_1} \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \cos \frac{\theta_1}{2} \\ v &= \sqrt{2c} \sqrt{r_1} \sin^3 \frac{\theta_1}{2} .\end{aligned}\tag{24}$$

On voit que les vitesses aux arêtes pointues sont égales à zéro et non infinies, comme l'on pouvait supposer à première vue d'après (16); c'est ce qui arriverait dans un liquide parfait. C'est là un résultat important, contraire à la théorie de Helmholtz concernant la formation des jets d'efflux des liquides ¹⁾.

¹⁾ Helmholtz, Wissensch. Abh. I, p. 116; Smoluchowski, Bull. Crac. 1904. p. 371.

La même équation (24) résulte des formules générales (14) par substitution de: $f(\alpha) = -\frac{1}{4}\sqrt{2c\alpha}$. Elle représente le passage d'un liquide infini autour d'une arête pointue fig. (2); les lignes de flux.

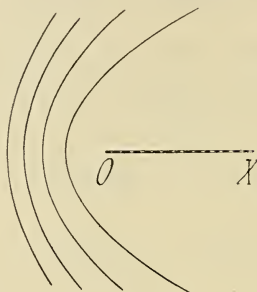


Fig. 2.

qui résultent de (10, 11) sont des paraboles, confocales avec le point $+c$:

$$(25) \quad \psi = -\frac{2}{3}\sqrt{2c} \left[\sqrt{r} \sin \frac{\theta}{2} \right]^3.$$

Les mêmes équations fournissent les valeurs:

$$(26) \quad \zeta = -\frac{\sqrt{2c}}{\sqrt{r}} \sin \frac{\theta}{2}; \quad p = -\mu \frac{\sqrt{2c}}{\sqrt{r}} \cos \frac{\theta}{2}.$$

Ces fonctions sont indéfinies dans le point c , elles disparaissent à l'infini.

§ 10. Les exemples des §§ 7. 8. 9 nous donnent l'occasion de montrer qu'il y a aussi d'autres mouvements compatibles avec les mêmes données aux limites, c'est-à-dire avec les mêmes parois et la même distribution de la pression à l'infini, mais qu'il n'y a de mouvement fini que le mouvement (16).

Adoptons p. ex. la forme (10 A) avec superposition d'un mouvement correspondant (11 C) et procédons de la même manière qu'au § 7. Nous trouvons:

$$(27) \quad \begin{aligned} u &= i(2[f(\alpha) - f(\beta)] + (\alpha - \beta)[f'(\alpha) + f'(\beta)]) \\ v &= (\beta - \alpha)[f'(\alpha) - f'(\beta)] \end{aligned}$$

ce qui remplit les conditions $u = v = 0$ à la paroi $y = 0$ pour des fonctions monodromes.

La substitution de $f = \frac{1}{4}\sqrt{\alpha^2 - c^2}$ donne:

$$\begin{aligned} u &= -\frac{r^2}{\sqrt{r_1 r_2}} \sin \theta \cos \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) - \sqrt{r_1 r_2} \sin \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \\ v &= \frac{r^2}{\sqrt{r_1 r_2}} \sin \theta \sin \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \\ p &= 2\mu \frac{r}{\sqrt{r_1 r_2}} \sin \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right); \quad \zeta = 2 \frac{r}{\sqrt{r_1 r_2}} \cos \left(\theta - \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \\ \psi &= r \sqrt{r_1 r_2} \sin \theta \sin \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}. \end{aligned} \quad (28)$$

C'est un mouvement qui satisfait à la condition $\lim_{\infty} p = 0$, donc on pourrait le superposer à (16) sans changement de la pression à l'infini, mais il appartient à la classe des mouvements infinis, puisque $\lim u = -2y$. Il correspond au passage du liquide le long d'une paroi percée d'une ouverture (fig. 3).

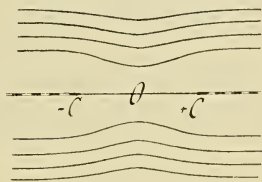


Fig. 3.

§ 11. Si nous examinons l'état du mouvement dans le voisinage du point $\alpha = +c$, comme dans § 9, nous obtenons:

$$\begin{aligned} u &= -\sqrt{r} \sin \frac{\theta}{2} \left(1 + \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) & v &= -\sqrt{r} \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \\ p &= -\frac{\mu}{\sqrt{r}} \sin \frac{\theta}{2} & \zeta &= \frac{1}{\sqrt{r}} \cos \frac{\theta}{2} \\ \psi &= 2 \sqrt{r^3} \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (29)$$

c'est ce qu'on peut déduire directement de (27) par la substitution $f(\alpha) = \frac{1}{4}\sqrt{\alpha}$. Cela représente le passage tangentiel du liquide le long d'une arête pointue; fig. (4).

En superposant cette solution à (24) après les avoir multipliées par des coefficients constants, on obtient des équations qui repré-

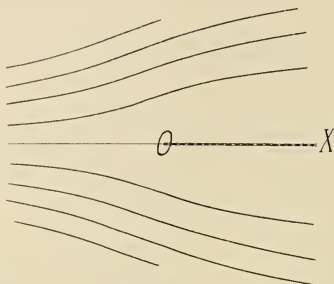


Fig. 4.

sentent le passage auprès d'une arête pointue avec des composantes données: normale et tangentielle. Ainsi la fig. (5) représente le mouvement défini par

$$(30) \quad \psi = 2\sqrt{r^3} \sin^2 \frac{\theta}{2} \left[\frac{1}{3} \sin \frac{\theta}{2} + \cos \frac{\theta}{2} \right]$$

dont les lignes de flux pour des x négatifs croissants s'approchent graduellement d'une inclinaison de $\theta = 2 \arctg (-3) = 217^\circ$.

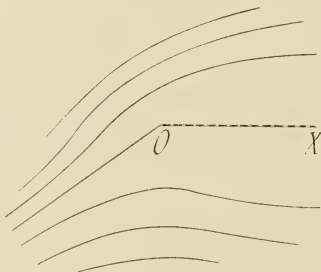


Fig. 5.

§ 12. L'état du mouvement à des distances grandes résulte de l'emploi des mêmes développements qu'au § 8. Si nous omettons les termes: $u = -2y$; $v = 0$; définissant un mouvement potentiel, qui ne nous intéresse pas, nous arrivons aux équations:

$$\begin{aligned} u &= \frac{c^2}{2r} \sin 2\theta \cos \theta & v &= \frac{c^2}{2r} \sin 2\theta \sin \theta \\ p &= \frac{c^2 \mu}{r^2} \sin 2\theta & \zeta &= -\frac{c^2}{r^2} \cos 2\theta \end{aligned} \quad (31)$$

qui s'obtiennent aussi de (27) par la substitution $f(\alpha) = \frac{c^2}{8\alpha}$.

Elles représentent un mouvement dans l'étendue d'un demi-plan, causé par l'existence d'un courant tangentiel élémentaire dans O . D'autre part, ce mouvement peut être regardé comme efflux d'une source $\frac{c^2}{2}$ au point O dans l'espace entre les parois perpendiculaires X, Y .

En superposant¹⁾ cette solution à (21) on obtient l'efflux d'une source dans l'espace entre des parois enfermant l'angle $\alpha = \arctg a$, où $\alpha < \frac{\pi}{2}$:

$$\begin{aligned} u &= \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \left[\cos \theta - a \sin \theta \right] \\ v &= \frac{\sin^2 \theta}{r} \left[\cos \theta - a \sin \theta \right] \end{aligned} \quad (32)$$

La vitesse résultante radiale est

$$V = \frac{\sin \theta \sin(\alpha - \theta)}{r \sin \alpha}.$$

Je remarquerai encore que le mouvement (31), de même que (21), est contenu, comme forme limite, parmi les mouvements examinés par lord Rayleigh; il résulte de l'équation (33') loc. cit. lorsque le rayon du cercle qui contient le liquide s'étend à l'infini.

D'autre part, il est intéressant de comparer les mouvements (16) (24) avec les mouvements correspondants à symétrie axiale qui ont été étudiés par M. Sampson²⁾. Cet auteur a démontré qu'auprès

¹⁾ La condition de la continuité des vitesses donne naissance à la règle suivante: On peut superposer toujours des mouvements correspondant à la même forme des parois. Aussi des mouvements à différentes formes des parois peuvent être superposés, mais seulement dans le cas où l'espace occupé par le liquide dans son mouvement résultant ne contient pas des endroits où se trouvaient les parois d'un des mouvements composants.

²⁾ Phil. Trans. Vol. 182, p. 449.

d'une paroi plane infinie avec ouverture circulaire un mouvement peut naître dont les lignes de flux (dans la coupe axiale) sont des hyperboles coaxiales. La fonction de flux est:

$$(33) \quad \psi = \frac{V c^2 q^3}{3}$$

où c désigne le rayon de l'ouverture, V la vitesse dans son milieu, q la coordonnée hyperbolique du point x, y , c'est-à-dire la racine hyperbolique de l'équation en λ :

$$(34) \quad \frac{x^2}{1-\lambda^2} - \frac{y^2}{\lambda^2} = c^2.$$

Dans le voisinage immédiat des bords de l'ouverture, c'est-à-dire à des distances petites par rapport au diamètre de celle-ci, les hyperboles dégénèrent en paraboles et le mouvement (33) coïncide avec le mouvement étudié au § 9. Pour des grandes distances de l'ouverture, au contraire, l'équation de M. Sampson donne des formules qui représentent un écoulement à trois dimensions d'une source dans une paroi plane; le résultat est analogue, en quelque sorte, à celui du § 8, puisque la vitesse du liquide y est aussi radiale et proportionnelle à $\sin^2 \theta$, mais la différence consiste dans ce qu'elle change en raison inverse du carré de la distance r ; la distribution de la pression est déterminée par la formule:

$$(35) \quad p = \frac{c\mu}{r^3} \left(\frac{3y^2}{r^2} - 1 \right).$$

2. M. V. HUMNICKI. O kondensacyi acetoguanaminy z aldehydami aromatycznymi. (*Über die Kondensation des Azetoguanamins mit aromatischen Aldehyden*). (*Sur la condensation de l'acétoguanamine avec des aldéhydes aromatiques*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Im Jahre 1874¹⁾ hatte M. v. Nencki bei trockener Destillation der fettsauren Guanidinsalze eine neue Klasse organischer Basen entdeckt, welche er Guanamine nannte.

Für das Guanidinazetat z. B. kann man nach Nencki die Reaktion mit folgender Gleichung darstellen:

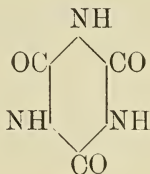
¹⁾ Berl. Ber. 7, 775 u. 1584; 9, 228—250, 1008, 1052.



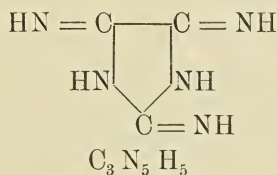
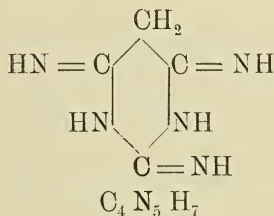
Auf diese Weise hatte Nencki in Gemeinschaft mit seinen Schülern aus der Ameisensäure das Formoguanamin — $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_5$, aus der Essigsäure das Azetoguanamin — $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_7$ u. s. w. erhalten.

Die nahen Beziehungen des Guanidins zum Harnstoff einerseits, wie andererseits das konstante Auftreten der Cyanursäure als Endprodukt bei der Oxydation der Guanamine führen zu der Annahme, daß die Guanamine Derivate der Cyanursäure sind.

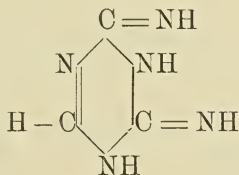
Für die Cyanursäure nahm Nencki folgende Formel an:



und gab dem Azetoguanamin und Formoguanamin ursprünglich folgende Strukturformeln:



Weith¹⁾ erklärte den Mechanismus dieser Reaktion auf andere Weise. Seiner Ansicht nach besitzt das Formoguanamin folgende Strukturformel:



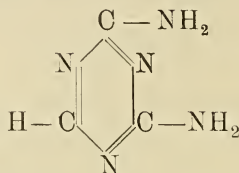
Diese Annahme wurde von Nencki anerkannt²⁾. Claus³⁾ hat eine

¹⁾ Berl. Ber. 9, 458.

²⁾ ibidem 9, 1013.

³⁾ ibidem 9, 722.

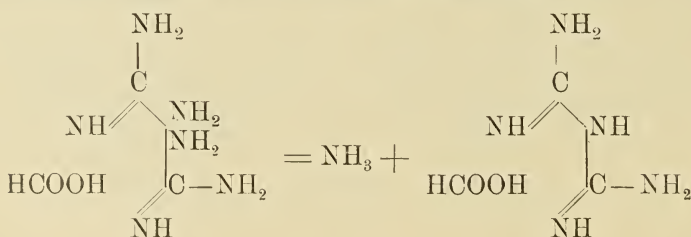
andere Erklärung gegeben für den Bildungsprozeß der Guanamine, welche zu folgender Formel für das Formoguanamin führt:



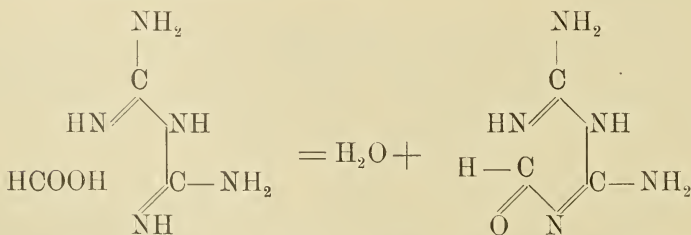
Erst viel später gaben Bamberger und Dieckmann ¹⁾, gestützt auf ihre Synthesen des Formoguanamins aus Biguanid und Chloroform bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd oder auch aus Ameisensaurem Biguanid durch Erhitzen, eine neue Erklärung für die Entstehung der Guanamine.

Nach den genannten Autoren kann die Entstehung des Formoguanamins aus Ameisensaurem Guanidin durch folgende Schemen illustriert werden:

1) Ameisensaures Guanidin kondensiert sich beim Erhitzen unter Ammoniakabspaltung zu Ameisensaurem Biguanid:

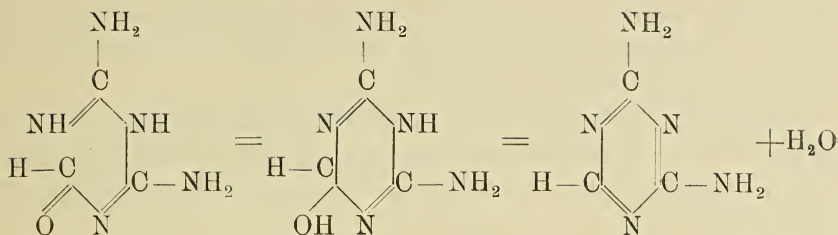


2) Die Base wird acyliert, d. h. Ameisensaures Biguanid geht bei 200° in Formylbiguanid über:



3) Bildung des Cyanurings und Umwandlung des gemischten Systems in ein zentrisches:

¹⁾ ibidem 25, 534.



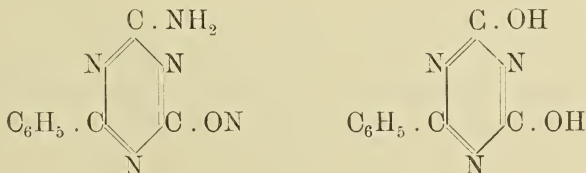
Im Lichte der Weith-Nencki'schen Theorie erscheinen die Guanamine als Trikarbodiimidderivate, während nach der Bamberger-Dieckmann'schen und der Claus'schen Anschauung die Guanamine als Derivate des Cyanurtriamins zu betrachten sind.

Obgleich die Entstehung der Guanide unter der Einwirkung von Kalilauge, sowie die Entstehung der Guanamide durch Wirkung von Schwefelsäure auf die Guanamine ebensogut durch die Annahme der einen, wie auch der anderen Formel erklärt werden kann, so wird durch die Guanamin-Synthesen von Bamberger und Dieckmann die Formel der letztgenannten Autoren wahrscheinlicher gemacht.

Aromatische Guanamine wurden zuerst von L. Elżanowski¹⁾ in E. von Meyer's Laboratorium dargestellt. Dieser erhielt nämlich Benzoguanamin, Salizyloguanamin, Phenylazetoguanamin entsprechende Guanide und Guanamide sowie eine Reihe von Derivaten dieser Verbindungen. Besonders wurde das Benzoguanamin von L. Elżanowski eingehender untersucht.

Das Benzoguanid wurde durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Benzoguanamin in Gegenwart von Eisessig und das Benzoguanamid durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Benzoguanamin dargestellt.

Nehmen wir das Bamberger-Dieckmann'sche Schema an, so gelangen wir zu folgenden Formeln für Benzoguanid und Benzoguanamid:



¹⁾ Inaug. Dissert. Freiburg i. d. S. 1898.

Der letzte Körper hat ausgeprägt sauren Charakter, obgleich er auch in verdünnten Säuren löslich ist. Er gibt ein kristallinisches Kuprammonium- und ein Silbersalz.

Behandelt man das Guanid mit Phosphorpentachlorid, so bekommt man ein Dichlorbenzoguanamid, welches keine Hydroxylgruppen mehr enthält, in Ammoniak unlöslich ist, sich dagegen in Salpetersäure löst.

Dieses Dichlorprodukt bildet beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak das Benzoguanamin.

L. Elżanowski bemerkt am Schlusse seiner Arbeit, daß zweibasische aromatische Säuren sowie die Zimmtsäure keine Guanamine geliefert haben.

Experimenteller Teil.

Wenn wir eine Mischung von getrocknetem Azetoguanamin (1 T.) und Benzaldehyd (1 T.) mit konzentrierter Schwefelsäure (3 T.) behandeln, so erwärmt sich das Gemisch und wird dunkelrot gefärbt. Die Reaktion wird zu Ende geführt durch $\frac{1}{2}$ —1 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten der Masse wird Wasser zugesetzt: es fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Wird dieser Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus viel Wasser umkristallisiert, so erscheint er in kleinen undeutlichen Kristallen. Aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, fällt der Körper in langen Nadeln aus.

Die neue Verbindung ist in Alkohol und anderen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt unter Zersetzung bei 286° und enthält Stickstoff und Schwefel.

Die Elementaranalyse dieses bis zum konstanten Gewicht getrockneten Produktes führte zu einer Formel $(C_{11}H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4$, für welche

die Theorie H_2SO_4 — 18.70% und N — 26.72% ¹⁾

der Versuch „ 18.51% „ „ — 27.37%

verlangt.

Wurde die Lösung dieses Sulfats mit Soda behandelt, so fielen kleine Nadeln eines Körpers aus, welcher keinen Schwefel mehr enthielt und bei der Verbrennung folgende Zahlen ergab:

C = 61.95% ; H = 5.25% ; N = 32.63% .

¹⁾ Alle Werte stellen ein Mittel von mindestens zwei Analysen dar.

Die Formel $C_{11}H_{11}N_5$ verlangt:

$$C = 61,97\% ; \quad H = 5,16\% ; \quad N = 32,86\% .$$

Unzweifelhaft also entstand dieser Körper aus 1 Mol. Azetoguanamin und 1 Mol. Benzaldehyd durch Heraustreten von 1 Mol. Wasser im Sinne der Gleichung:



Außer den noch möglichen Formeln für diese Verbindung: $C_{18}H_{15}N_5$, erhalten durch Kondensation von 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Guanamin, und $C_{15}H_{18}N_{10}$, einem Kondensationsprodukt von 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Guanamin, von denen die erste $N = 23,25\%$ und die zweite $41,15\%$ verlangt, ist die Formel $C_{11}H_{11}N_5$ am wahrscheinlichsten.

Die neue Verbindung hat einen basischen Charakter: sie bildet mit starken Säuren Salze. Diese Base, welche wir Benzylidenazetoguanamin oder Benzalazetoguanamin nennen werden, ist in Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Äther, Benzol, Azeton u. a. Sie löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei ungefähr 260° .

Das Sulfat und Chlorhydrat wurden analysiert und gaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
$(C_{11}H_{11}N_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	6,25%	5,42%	H_2O
$C_{11}H_{11}N_5 \cdot HCl \cdot H_2O$	6,73%	6,30%	"
Chlorgehalt	14,32%	13,91%	Cl

Die Base bildet auch ein kristallinisches chromsaures Salz und ein Chloroplatinat. Mit Pikrinsäure bildet die Base ein amorphes Pikrat, welches schon aus sehr verdünnter, wäßriger Lösung gefällt wird. Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol fällt das Pikrat in kleinen Nadeln.

Weiter haben wir ein Benzoat des Benzalazetoguanamins dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Base (1 Mol.) mit Benzoesäureanhydrid (mehr als 4 Mol.) in offenem Kölbchen im Ölbad $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden bei 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt — eine ölige Masse — erstarrt sehr langsam kristallinisch. Beim Verreiben dieser öligen Masse mit Äther oder Ligroin verwandelt sie sich in kristallinische Körner, die mit Ligroin ausgekocht, filtriert und mit Äther gewaschen, aus einer Mischung von Alkohol und Benzol

umkristallisiert wurden. Erst nach mehrmaliger Kristallisation ergab die Verbrennung Werte, welche einem Dibenzoat entsprachen.

Berechnet für $C_{25}H_{19}N_5O_2$	—	% N = 16,63.
Gefunden für „	—	% N = 16,04.

Dieser Körper schmilzt bei 146° . Er ist in Wasser, Äther, Ligroin unlöslich, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol. Auf analoge Weise wurden Azetoguanaminbenzoat und Formoguanaminbenzoat dargestellt. Das erste erscheint nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol in Nadeln, welche bei 153° -- 154° schmelzen und entspricht der Formel $C_{18}H_{13}N_5O_2$; diese verlangt 21,02% N; gefunden wurde 20,43% N.

Das zweite — breite Nadeln aus Benzol, in welchem es sehr schwer löslich ist — schmilzt bei 207° — 208° , besitzt die Formel $C_{17}H_{13}N_5O_2$, welche 21,94% N enthalten muß. Die Stickstoffbestimmung ergab 22,3% N.

Also diese beiden Körper sind ebenfalls Dibenzoate. Man muß bemerken, daß zwischen Benzaldehyd und Formoguanamin in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure keine Reaktion, selbst nach sechsstündigem Erwärmen des Reaktionsgemisches am Wasserbade, eintritt. Das Formoguanamin bleibt unverändert, was durch die physikalischen Eigenschaften und durch Elementaranalyse konstatiert wurde.

Da wir im Benzalazetoguanamin eine doppelte Bindung in der Seitenkette vermuteten, so stellten wir Versuche an, um ein Bromderivat des Benzalazetoguanaminbenzoats zu erhalten, diese Experimente hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Bei der Bromierung des Benzoats in Chloroformlösung bekamen wir eine Verbindung, die 23,7% Br enthält, anstatt der 27,54% Br, welche ein Körper von der Formel $C_{25}H_{19}N_5O_2Br_2$ enthält.

Das Bromderivat erleidet scheinbar eine Zersetzung schon im Exsikkator weil die ersten Analysen höhere Werte für Brom ergaben. Das Azetoguanamin $C_4H_7N_5$ ist im allgemeinen ein reaktionsfähiger Körper. So gibt es mit Phtalsäureanhydrid zusammen geschmolzen, in Gegenwart von Zinkchlorid eine rotgefärbte Verbindung, welche in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist und durch Wasser ähnlich wie das Chinophthalon gefällt wird.

Beim Erwärmen von Azetoguanamin mit Formaldehyd im geschlossenen Rohr am Wasserbade durch 3 Tage entsteht eine Base,

welche mit Mineralsäuren amorphe oder syrupöse Salze bildet. Diese Base gibt mit Pikrinsäure und mit Salzen von Hg, Au, Pt eine Reihe von amorphen Verbindungen, welche nicht näher untersucht wurden.

Auch mit substituierten aromatischen Aldehyden kann das Azetoguanamin leicht in Gegenwart von SO_4H_2 kondensiert werden. So entsteht mit $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COH}$ ein amorphes ziegelrotes Kondensationsprodukt, welches in Alkalien löslich, in Säuren unlöslich ist.

Mit $\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COH}$ entsteht eine Verbindung, deren Sulfat gelbe Kristalle sind, welche bei der Stickstoffbestimmung 24,82% N gaben statt der berechneten 25,18% N.

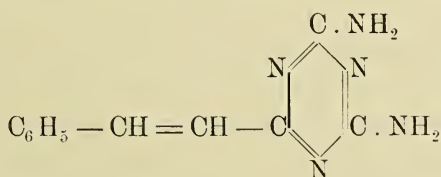
Das $\text{o-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.COH}$ gibt ein Kondensationsprodukt, dessen Sulfat kristallinisch ist, hat eine analoge Zusammensetzung wie die letztgenannten Verbindungen, was aus der Analyse ersichtlich ist. Die Verbrennung gab nämlich 27% N statt der berechneten 27,3% N. Mit Anizol und Vanillin kondensiert sich das Azetoguanamin unter Bildung von amorphen Körpern, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

Dagegen mit Ketonen, wie z. B. mit Azetophenon und Benzophenon, gelang es nicht, Kondensationsprodukte zu erhalten.

Aus dem früher Gesagten ergibt sich mit größter Wahrscheinlichkeit, daß an der Kondensation die Wasserstoffatome der Methylgruppe beteiligt sind.

Diese Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe finden wir nicht nur beim Azetoguanamin, sondern auch bei anderen Verbindungen. So kondensieren sich bekanntlich mit Aldehyden α -Methylpyridin und α -Methylchinolin¹⁾, dabei reagieren auch die Methylgruppen. Es scheint, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffs für die stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen allgemein ist.

Für das Benzalazetoguanamin müssen wir also folgende Strukturformel annehmen:



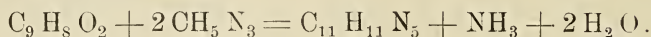
¹⁾ Berl. Ber. 27, 1969.

¹⁾ ibidem 27, 1979

¹⁾ ibidem 29, 187.

Aber die Formel ist gleichzeitig eine Strukturformel für das Cinnamenyloguanamin d. h. die Formel eines Derivats der Zimmtsäure und Guanidins.

Nach dem Bamberger-Dieckmann'schem Schema muß die letzte Reaktion so verlaufen:



Obleich es nicht gelang, wie L. Elżanowski bemerkt und was wir bestätigen können, durch trockene Destillation des zimmtsaurigen Guanidins das Cinnamenyloguanamin darzustellen, so ist dies durch Kondensation des Azetoguanamins mit Benzaldehyd möglich.

Warschau im Juni 1906.

3. M. W. KUDELKA. *Anatomia porównawcza organów odżywczych porzeczek (Ribes). (Vergleichende Anatomie der vegetativen Organe der Johannisbeerengewächse [Ribes]). (Anatomie comparée des organes végétatifs des Groseilliers [Ribes]).* Mémoire présenté par M. Janczewski m. t.

Im Bereiche der anatomischen Untersuchungen über die Pflanzen finden wir einzelne Gewebearten der Johannisbeerengewächse von verschiedenen Verfassern beschrieben, es gibt aber bis jetzt keine besondere Arbeit, die vom Standpunkte der vergleichenden Anatomie die systematische Stellung der Johannisbeerengewächse behandeln würde.

Noch in den ersten Jahrzehnten des XIX. Jahrhunderts bildeten rein morphologische Untersuchungen die einzige Grundlage für die Systematik der Pflanzen. Die ersten Versuche, neben äußeren Kennzeichen auch anatomische Merkmale der vegetativen und der reproduktiven Organe für die Systematik nutzbar zu machen, finden sich bei De Candolle in seiner „Théorie élémentaire de la botanique ou exposition des principes de la classification naturelle“ (1813) und bei Endlicher (1856), von denen auf grund des Verlaufes der Gefäßbündel die Phanerogamen in zwei große Gruppen der Mono- und Dikotyledonen eingeteilt wurden. Streng wissenschaftlichen Charakter haben jedoch erst die Untersuchungen Radlkofer's, welcher in seinem Werke: „Über die Methoden in der botanischen Systematik, insbesondere die anatomische Methode“ (München 1883) die mor-

phologisch-anatomische Methode begründet und mit deren Hilfe versucht, die Arten, Gattungen und Familien abzugrenzen, die natürliche Verwandtschaft der Pflanzen aufzuklären, so wie auch die schwierigsten systematischen Probleme zu lösen.

In der Tat erweisen sich anatomische Merkmale von unschätzbbarer Bedeutung dort, wo morphologische Unterschiede einzelner Arten verschwindend klein sind.

Die anatomischen Merkmale lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Die erste umfaßt konstante Merkmale, welche sich die Pflanze unabhängig von den äußeren Lebensverhältnissen in unbestimmter Zeit und aus unbekannten Ursachen erworben hat. Zu dieser Kategorie gehören: Ausbildung von Spaltöffnungen, Bau der Haare und der äußeren wie auch der inneren Sekretorgane und die Form, in der der oxalsaurer Kalk auftritt. Zu der zweiten Kategorie sind veränderliche (biologische) Merkmale einzureihen, die als Resultat der Anpassung an klimatische Verhältnisse, Licht und Nahrungsbedingungen, parasitische Lebensweise u. dgl. betrachtet werden können. Hierher gehören unter anderen Schutzeinrichtungen gegen die Gefahren übermäßiger Transpiration, wie z. B. die starke Ausbildung der Kutikula, Wachüberzüge auf Blättern, Stengeln u. Früchten, Reduktion der Zahl der Spaltöffnungen.

Diese anatomischen Merkmale sind von großer Bedeutung bei der Diagnose der Bastarde.

Schon seit einigen Jahren arbeitet Herr Prof. E. von Janczewski an seiner Monographie der Ribesiaceen und zu diesem Zwecke hat er eine reichhaltige und kostspielige Sammlung angelegt, die die Mehrzahl aller bekannten Arten, darunter auch seltene, aus allen Weltteilen umfaßt, von denen er über 70 selbst kultivierte. Dank seiner Zuvorkommenheit war es mir vergönnt, das frische oder in Alkohol aufbewahrte Material zu verwerten und vergleichend-anatomisch zu bearbeiten.

Das Ziel der Arbeit war die Erforschung der anatomischen Verhältnisse einzelner Arten, um zu ermitteln, inwiefern die auf Grund äußerer Kennzeichen als eine Untergattung zusammengefaßten Arten auch gemeinschaftliche anatomische Merkmale haben.

Zum besseren Verständnis des anatomischen Baues der Ribesiaceen lasse ich hier einige Bemerkungen über ihre Verbreitung und ihren morphologischen Charakter folgen.

Die Johannisbeerengewächse sind in dem gemäßigten Klima aller

Weltteile, Australien ausgenommen, verbreitet; in Afrika findet man sie nur im Atlasgebirge. Sie wachsen wild in Gebirgsgegenden, manchmal auf bedeutenden Höhen (*R. luridum* ¹⁹) H. Th. in Himalaya, in einer Höhe von 3000–4000 m. ü. d. M.), in feuchten und schattigen Wäldern, sogar auf nassen Wiesen. Manche von ihnen werden entweder wegen ihrer schmackhaften Früchte oder als Zierpflanzen häufig in Gärten gezüchtet.

Alle Ribesiaceen sind reichverzweigte, mittelgroße Sträucher, gewöhnlich 2 m Höhe nicht überschreitend. Ihre Verzweigungen sind aufrecht oder liegend (*R. prostratum*), glatt oder mit Stacheln bewaffnet. Größere Stacheln treten gewöhnlich regelmäßig an der Basis der Blattstiele in der Zahl 1–7, oder 2 auf; die kleineren sind auf den Internodien stark wachsender Sprosse oft reichlich zerstreut. Die primäre Rinde wird von ein- oder zweijährigen Zweigen abgeworfen oder sie wird nur gesprengt, bleibt aber auf der sekundären Rinde liegen. Bei einigen Arten wachsen aus dem in der Erde steckenden Teile des Hauptstammes gelblichweiße, schuppenbedeckte, unterirdische Sprosse hervor, welche anfangs gewöhnlich unter der Erdoberfläche wagerecht wachsen, dann aufsteigen und ergrünen.

Die nach den Stellungen $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{8}$ schraubig gestellten, einfachen Blätter mit sehr oft runzeliger, beiderseits (viel häufiger nur unterseits) mit einfachen Haaren, Borsten oder Drüsen bestreuter Blattspreite, sind gewöhnlich handnervig, abfallend oder mehrjährig (in diesem Falle lederig), ohne Nebenblätter und haben einen Stiel, dessen basale Erweiterung axile Knospen umfaßt. Die Blattspreite ist selten ungeteilt (*R. viburnifolium*), gewöhnlich 3–7-lappig oder -spaltig, mit schärfer oder stumpfer gesägtem oder gekerbtem Rande.

Die Wurzeln sind gewöhnlich reichverzweigt; die dünnen Nebenwurzeln, von denen einige zur stärkeren Entwicklung gelangen können, wachsen gedrängt beisammen oder weit voneinander ausgebreitet. Die Adventivwurzeln gelangen sehr leicht zur Entwicklung auf Stecklingen und Ablegern.

Die vorliegende Arbeit zerfällt in drei Teile: Der erste umfaßt eine ausführliche Bearbeitung zweier Arten: *R. nigrum*, als Typus jener Arten, die unter der Epidermis des Sprosses Kollenchym führen, und *R. grossularia*, als Typus jener Arten, bei denen unter der Epidermis Sklerenchym zur Ausbildung gelangt. Andere Arten werden von vergleichend-anatomischem Standpunkte behandelt, mit kurzer morphologischer Charakteristik der vegetativen Organe.

Der zweite Teil enthält die Zusammenfassung der allgemeinen Resultate der anatomischen Verhältnisse der Ribesiaceen und der dritte die vergleichend-anatomische Charakteristik der einzelnen Untergattungen.

Bei der Bearbeitung wurde ich in liebenswürdigster Weise von H. Prof. Ed. v. Janczewski unterstützt, dem ich für seine vortrefflichen Ratschläge und für das freundlich gebotene Material zu großem Danke verpflichtet bin.

Im speziellen Teile wurden folgende Arten der Bearbeitung unterzogen :

Subgenus. *Coreosma*. Janczewski.

Sectio. *Calobotrya*. Spach.

R. mogollonicum, Greene.

Sectio. *Symphocalyx*. Berlandier.

R. aureum. Pursh.

Sectio. *Cerophyllum*. Spach.

R. cereum. Spach.

Sectio. *Eucoreosma*. Janczewski.

R. bracteosum. Douglas.

R. viburnifolium. A. Gray.

R. hudsonianum. Richardson.

R. nigrum. Linné

R. nigrum β . *pauciflorum* (Turezaninow).

R. ussuriense. Janczewski.

Formae hybridae.

R. Culverwellii. Macfarlane. (*R. nigrum* $\times$ *R. grossularia*).

Subgenus. *Ribesia*. (Berlandier) Janczewski.

R. vulgare. Lamarek.

R. petraeum α *bullatum*. Otto v. Dietr.

R. himalayense. Decaisne.

Subgenus. *Grossularioides*. Janczewski.

R. lacustre. Poiret.

Subgenus. *Grossularia*. A. Richard.

Sectio. *Eugrossularia* (Engler) Janczewski.

R. grossularia. Linné.

R. pinetorum. Greene.

R. divaricatum. Douglas.

Subgenus. *Berisia*. Spach.Sectio. *Diacantha*. Janczewski.*R. diacantha*. Pallas.Sectio. *Euberisia*. Janczewski.*R. alpinum*. Linné.*R. luridum*. Hooker fil. Thomson.**Subgenus. *Parilla*. Janczewski.**Sectio. *Hemibotrya*. Janczewski.*R. fasciculatum*. Siebold & Zuccarini.*R. sardoum*. Martelli.Sectio. *Andina*. Janczewski.*R. Gayanum*. Spach.*R. polyanthes*. Philippi.Sectio. *Euparilla*. Janczewski.*R. punctatum*. Ruiz et Pavon.*R. integrifolium*. Philippi.**Formae hybridae.***R. australe*. (*Gayanum* $\times$ *polyanthes*). Janczewski.**Zusammenfassung der wichtigsten anatomischen Resultate.**

Sproß. Der Vegetationskegel ist ein wenig abgeplattet, die Grenze zwischen Periblem und Plerom läßt sich unterscheiden. An jungen Sprossen sind die Epidermiszellen in der Flächenansicht polygonal oder spindelförmig, im Querschnitte tangential abgeplattet, mit bogen- oder papillenartig (*R. Gayanum*) vorgewölbter, gewöhnlich stark verdickter Außenwand, deren äußere Schichten kutikularisiert sind. Diese Kutikularisierung dringt z. B. bei *R. grossularia* keulenförmig in die Radiärwände, bei *R. stenocarpum* sogar in die Innenwand: in allen Fällen jedoch bestehen die innersten Zellwandschichten aus Zellulose. Die Kutikula ist gleichförmig dünn, glatt oder gestreift. Die Schließzellenpaare der Spaltöffnungen zeichnen sich durch schmal elliptischen oder fast kreisrunden Umriß aus. Die Spaltöffnungen liegen samt den benachbarten Epidermiszellen im Niveau der Epidermis, oder sind ein wenig emporgehoben (*R. polyanthes*). Die absolute Größe der Spaltöffnungen ist recht verschieden und liegt zwischen 0.000459 mm² (*R. grossularia*) und 0.001176 mm² (*R. polyanthes*), die der offenen Spalte allein, zwischen 0.000030 und 0.000056 mm².

Bei allen Ribesiaceen finden sich Haarbildungen zweier Art.: Einfache Haare und Außendrüsen ⁶⁾).

Die einfachen Haare sind gewöhnlich einzellig, oder im basalen Teile mit 1—3 Querwänden versehen. Sie variieren von Art zu Art in Lage, Länge, Durchmesser und Dicke der mehr oder weniger deutlich warzigen Membran. Ihre Anzahl wechselt bei Individuen derselben Art. Drüsenzotten und Schilddrüsen variieren in noch höherem Grade in betreff ihrer Anzahl und der Größe der Stiele; jedoch die Natur der Drüse ändert sich niemals in den Grenzen einer und derselben Art, bleibt sogar konstant bei der überwiegenden Zahl der Untergattungen. Es gibt drei Typen dieser Drüsen: Kristallinische, klebrige Drüsen und Öldrüsen.

Die ersten sind sphärische oder langgestreckte vielzellige Gebilde, deren Zellen eine stark lichtbrechende, tanninreiche Substanz führen, nach außen aber kein Sekret ausscheiden. Ihre mehrzellreihigen Stiele sind sehr kurz oder länger, manchmal konisch ausgebildet, mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbar und stehen senkrecht auf den Zweigen. Ihre Existenz ist von sehr kurzer Dauer. Sie können auf den Zweigen teilweise oder gänzlich durch echte Stacheln (*R. diacantha*) ersetzt werden, die der Drüsen entbehren, dauernd und in den meisten Fällen stark verholzt sind.

Die an zweiter Stelle genannten Drüsen sind den vorigen ähnlich, bestehen aus einem Stiel und einem sphärischen, diskoidalen oder schildförmigen Köpfchen, welches aber eine klebrige, häufig aromatische Substanz ausscheidet. Dieses Sekret ist anfangs mit der emporgehobenen Kutikula überdeckt, später nackt, bleibt bei Berührung an den Fingern oder am Papier haften. Die Stiele sind sehr mannigfaltig wie bei kristallinen Drüsen und können sich auf den Zweigen manchmal in deutliche Borsten ausbilden.

Die Öldrüsen sind dünn, diskoidal oder etwas napfförmig, immer ungestielt, zweischichtig, in der Mitte der Epidermis angefügt. Sie scheiden eine ölartige, aromatische, gelbe Substanz aus, welche die Kutikula ziemlich stark emporhebt, ohne sie zu zerreißen und längere Zeit unter dieser verbleibt. Dem bloßen Auge, oder durch die Lupe beobachtet, erscheinen diese Drüsen als kleine, gelbe, rundliche, glänzende Flecke, die auf der Epidermis zerstreut sind und nicht selten einander berühren.

Die Sprosse einiger Arten sind mit Stacheln ⁴⁾ bewaffnet. Sie werden von der Epidermis und den subepidermalen Schichten der

primären Rinde gemeinschaftlich gebildet, entbehren der Gefäßbündel und bestehen aus longitudinal gestreckten Sklerenchym- (*R. grossularia*) oder Kollenchymfasern (*R. diacantha*), die im jugendlichen Zustande Chlorophyll führen und kleine Interzellularräume bilden. Dünnere Stacheln endigen oft mit Drüsen (*R. speciosum*, *R. Menziesii*) und bilden eine Übergangsform von echten Stacheln zu Drüsenborsten.

Die primäre Rinde besteht aus dünnwandigem, kleine Interzellularräume bildendem Parenchym, welches in den äußeren Schichten kollenchymatisch ist. Bei einigen Arten (*R. grossularia*) jedoch unterliegt das Kollenchym einer sekundären Sklerose. Die primäre Rinde wird durch ihre innerste Schicht, die sogenannte Stärkescheide, von dem Zentralzylinder abgegrenzt. Durch innere und zwar perizyklische Korkentstehung (zunächst der Stärkescheide) wird die ganze primäre Rinde abgestoßen.

Bei der Teilung der Phellogenzellen ²⁵⁾ entstehen in radialen Reihen nach außen fast kubikartige in älteren Schichten stark abgeplattet erscheinende Korkzellen, nach innen dagegen tafelförmige Phellodermzellen. ¹⁴⁾ Nachdem die primäre Rinde abgeworfen ist, bilden sich auf zwei- bis mehrjährigen Zweigen aus dem Phellogen die Lentizellen. ²⁴⁾

Achsenstruktur. Bau der Gefäßbündel. Der von den Markstrahlen durchsetzte Bastteil besteht aus kleinen Siebröhren, Geleitzellen und dem Bastparenchym.

Diese Elemente entwickeln sich folgendermaßen: Manche von den durch den Kambiumring nach außen in radialer Anordnung erzeugten Zellen werden zu Siebröhren umgewandelt, nachdem sie vorher Geleitzellen durch schiefe Längsteilungen abgetrennt haben. Sowohl im primären wie im sekundären Bast sind die Siebröhren unregelmäßig angeordnet. In dem älteren Teile des sekundären Bastes unterliegen sie einer Obliteration, ²⁾ das Bastparenchym dagegen wird nicht zusammengedrückt, sondern weist konzentrische Anordnung auf. Im Bast sind gerbstoff- und kristallführende (Drusen von Kalkoxalat enthaltende) Zellen reichlich vorhanden: die ersteren regellos zerstreut, die letzteren in konzentrischen Bogen oder in ringförmigen Schichten.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß H. Prof. v. Janczewski im Bastteil besondere Zellen beobachtete, deren Inhalt in Form höckerartiger Wülste von den Wänden in das Zellinnere hinein-

ragte und Gerbstoffreaktion aufwies. Bastsklerenchym wird nicht gebildet, weder im primären noch im sekundären Bast.

Der Holzteil besteht aus Gefäßen, Tracheiden, Holzfasern und Holzparenchym. Das primäre Holz besitzt vorwiegend Spiralgefäße, im sekundären Holz treten nur leiterförmige, mit Hoftüpfeln versehene Gefäße auf. Die korrespondierenden Hoftüpfel zweier Gefäße oder Tracheiden kreuzen ihre spaltförmigen Mündungen. Auch da, wo die Gefäße mit Markstrahlen in Berührung kommen, trägt die Gefäßwand nur behöftete, niemals einfache Tüpfel. Die Querwände der Gefäße haben eine schiefe Lage und sind von leiterförmigen Perforationen reichlich durchbrochen. Die Gefäße stehen auf dem Querschnitte meist isoliert oder gruppenweise (*R. mogollonicum*), manchmal fast in radialen Reihen (*R. nigrum*); sie zeigen einen kreisförmigen, elliptischen, oft eckigen Umriß. Die Werte des maximalen Durchmessers der Gefäße liegen zwischen $20\ \mu$ (*R. alpinum*) und $48\ \mu$ (*R. polyanthes*). In betreff der Holzfasern (Libri-formfasern) und der Tracheiden bestätigt sich die Beobachtung von Tschirch, ²⁸⁾ daß die letzteren länger sind als die ersteren. Meine Messungen ergaben z. B. bei *R. vulgare*: Länge der Holzfasern $372\text{--}448\ \mu$, die der Tracheiden c. $427\ \mu$. Eine Fächerung (nach Soleders Angabe) ²³⁾ der Holzfasern wurde nicht beobachtet. Die jährlichen Zuwachszonen des Holzes treten deutlich hervor. Die Markstrahlen sind eine bis sieben Reihen breit. Ihre Zellen kommunizieren miteinander durch kreisrunde einfache Tüpfel.

Das Mark junger Sprosse besteht aus lebendigen, dünnwandigen, kleine Interzellularräume bildenden Zellen, es wird aber mit dem Alter zum heterogenen Mark umgebildet. Ein Teil seiner Zellen nämlich (besonders oxalsaurer Kalk führende Zellen) stirbt ab; ihre Membranen unterliegen einer Zerreißung. So entsteht ein Netz aktiver stärkeführender Zellen, deren Maschen durch tote Zellen oder größere Interzellularräume gebildet werden.

Der Verlauf der Gefäßbündel ¹⁾ ist mit der Blattstellung aufs engste verknüpft. Je nach der Blattstellung nach $\frac{2}{5}$ oder $\frac{3}{8}$ unterscheiden wir zwei Schemen des Gefäßbündelverlaufes. Der erste Typus ist der gewöhnlichste, zum zweiten gehören nur zwei Arten: *R. cereum* u. *R. inebrians*.

Typus I. *R. malvaceum*. Im Knoten treten aus dem Blattstiel in den Sproß immer drei gesonderte Gefäßbündel, von denen das mittlere am stärksten ist. Das mittlere Bündel eines Blattes bildet

mit dem des auf der Spirale zunächst stehenden Blattes einen Divergenzwinkel von 144° . Die beiden seitlichen Bündel bilden mit dem mittleren einen Winkel von ungefähr 70° . An dem Querschnitte eines jungen Sprosses befinden sich bis 21 Gefäßbündel. Die drei von dem Blattstiele herablaufenden Gefäßbündel kreuzen sich mit denen des nächsthöher stehenden Blattes oder höherer Blätter. Von den drei Gefäßbündeln verläuft das mittlere durch 2—6 Internodien unverändert, erst weiter können sich ihm die benachbarten Bündel anschließen, aber erst im 9 Knoten verschmilzt es selbst mit dem mittleren Gefäßbündel des auf derselben Ortostiche stehenden Blattes. Die Gefäßbündel verlaufen wellenartig und biegen bald rechts bald links ab, was von der Lage der benachbarten Gefäßbündel abhängig ist.

Typus II. *R. cereum*. Im Knoten treten aus dem Blattstiele in den Sproß immer drei gesonderte Gefäßbündel. Jedes seitliche ist von dem mittleren ungefähr 70° entfernt. Das mittlere Gefäßbündel eines Blattes bildet mit dem des auf der Spirale zunächst stehenden Blattes einen Winkel von 135° . Auf dem Querschnitte eines jungen Sprosses finden wir 15—18 Gefäßbündel. Die drei von dem Blattstiel herablaufenden Bündel kreuzen mit denen des nächsthöheren Blattes oder höherer Blätter. Das mittlere von den drei Bündeln verläuft durch 2—6 Internodien unverändert, dann können sich ihm die benachbarten Bündel anschließen, aber erst im 11 Knoten verschmilzt es selbst mit dem mittleren Bündel des auf derselben Ortostiche höherstehenden Blattes. Die Seitenbündel können sich schon im zweiten Internodium mit benachbarten Bündeln vereinigen. Die Gefäßbündel verlaufen auch bei diesem Typus wellenartig, biegen bald links bald rechts ab, je nach der Lage der benachbarten Bündel.

Unterirdischer Sproß. (*R. Gayanum*). Die Epidermis ist mit einer dünnen glatten Kutikula überzogen. Die auf dem Querschnitte ein wenig in radialer Richtung ausgestreckten Epidermiszellen besitzen eine etwas verdickte Außenwand. Spaltöffnungen fehlen. Die mehrschichtige primäre Rinde ist stärker entwickelt als in dem oberirdischen Sprosse und besteht aus dünnwandigem, nur kleine Interzellularräume bildendem Parenchym.

Unter der Epidermis liegt Kollenchym in zwei Schichten. Die innerste Schicht der primären Rinde, die sogen. Endodermis, besteht aus gänzlich verkorkten Zellen, deren radiäre Wandungen oft wellig

erscheinen. Das Phellogen wird sogleich unter der Endodermis angelegt und produziert Reihen von Korkzellen in zentripetaler Richtung. Bast- und Holzelemente weichen in Bildung, Bau und Lage wesentlich nicht von denen des oberirdischen Sprosses ab. Das Mark besteht aus dünnwandigem Parenchym. Gerbstoffführende Zellen befinden sich sowohl in primärer Rinde, wie im Baste und in Marke, dagegen kommen Drusen von oxalsaurem Kalke nur im Baste vor. Kalkoxalat führende Zellen bilden konzentrische Bogen. Wenn der unterirdische Sproß über die Erdoberfläche hervorwächst, geht die Endodermis in die Stärkescheide über, und im Marke beginnt die Bildung von oxalsaurem Kalk.

Blattstruktur. Der Bau der Spreite ist bifazial; nur bei *R. cereum* bildet diese Bauform einen Übergang zu zentrisch gebauten Blättern. Die Blattepidermis ist stets einschichtig, ihre Zellen tafelförmig, mit welligbuchtigen Seitenwänden. Die Außenwand der Epidermiszellen ist einfach konvex, bei manchen Arten papillös vorgewölbt. Diese letztere Bildung beschränkt sich nur auf die oberen Epidermiszellen und bewirkt gewöhnlich das matte Aussehen der Blattfläche. Bei *R. fasciculatum* sind die Papillen groß und zahlreich, bei *R. lacustre* u. *R. sardoum* kleiner und weniger zahlreich. Die Kutikula ist gewöhnlich glatt, aber gestreift und zwar: bei *R. punctatum* fast auf der ganzen Blattunterseite, bei *R. pinetorum* nur über dem Hauptnerv auf der Unterseite, bei *R. aureum* nur über dem Hauptnerv, jedoch auch auf der Oberseite des Blattes. Bei manchen Arten (*R. grossularia*, *R. pinetorum*, *R. nigrum*, *R. sardoum*) ist das Chlorophyll in den unterseitigen Epidermiszellen spärlich enthalten. Zwar gibt Spenzer le M. Moore¹⁸⁾ an, er habe auch in oberseitigen Epidermiszellen von *R. nigrum* und *R. rubrum* Chlorophyll gefunden, doch kann ich diese Beobachtungen nicht bestätigen, obwohl ich eine große Anzahl von Blättern verschiedenen Alters bei vielen Individuen der genannten Arten untersucht habe. Die Spaltöffnungen kommen am gewöhnlichsten nur auf der Blattunterseite vor. Eine Ausnahme davon bilden zwei verwandte Arten: *R. cereum* und *R. inebrians*, bei denen Spaltöffnungen auf beiden Seiten vorhanden sind. Sie liegen gewöhnlich in Niveau der Epidermis (*R. nigrum*) oder ragen ein wenig empor (*R. vulgare*, *R. cereum*) und weisen keine besondere Anordnung auf. Die Nachbarzellen unterscheiden sich gewöhnlich durch geringere Größe von den übrigen Epidermiszellen. Wo die Spaltöffnungen nur auf der Blattunterseite

aufzutreten, ist ihre Zahl sehr verschieden. Um zwei äußerste Beispiele vorzuführen, gibt es bei *R. lacustre* ca 75, bei *R. luridum* ca 460 Spaltöffnungen auf 1 mm². In den Ausnahmefällen, wo Spaltöffnungen auf der Blattoberseite vorhanden sind, ist ihre Zahl viel geringer als auf der Blattunterseite. So findet man bei *R. inebrians* etwa 20—25, bei *R. cereum* ca 100 Spaltöffnungen auf 1 mm². Im Zusammenhang mit dem beiderseitigen Auftreten der Spaltöffnungen steht die von Prof. Ed. v. Janczewski beobachtete und bei den genannten zwei Arten am stärksten ausgeprägte Erscheinung, daß die Blattspreiten mit ihren Rändern von Osten nach Westen parallel zu den Sonnenstrahlen gerichtet sind. Durch diese Stellung werden die Blätter vor übermäßiger Transpiration geschützt, da die Sonnenstrahlen ihre Blattfläche nicht treffen, sondern an ihr gleiten.

Die Wasserspalten ¹⁹⁾ sind bei allen Ribesiaceen weitverbreitet und befinden sich auf der Oberseite der Blattzahnspitzen über einem kleinzelligen, hyalinen Gewebe, ²⁰⁾ welches die Enden der Gefäßbündel umgibt. An jedem Zahn ist bei *R. nigrum* nur eine Wasserspalte vorhanden, bei *R. aureum* 1—3, bei *R. grossularia* 2—4. Bei *R. integrifolium* befinden sich die Wasserspalten nur auf der Blattspitze und zwar je zwei. Die Wasserspalten (Größe der Wasserspalte bei *R. petraeum* beträgt 0.003480 mm²) haben eine relativ große Mündung (0.000306 mm²). Die unter der Wasserspalte liegende Höhlung ist mit hyaliner Flüssigkeit gefüllt.

Auf beiden Seiten der Blätter können einfache Haare und Außendrüsen auftreten. Die ersteren, die bei keiner Art fehlen, sind gerade oder sichelförmig, ihre Membranen sind glatt (*R. hudsonianum*) oder warzig (*R. sardoum*). Das Vorkommen dieser Warzen ist nicht durch Kalkinkrustation bedingt, sondern es sind echte Membrangebilde, die nach Behandlung mit Chlorzinkjodlösung der Membranen gleich eine gelbliche Färbung annehmen. Daneben ist jede Art durch Anwesenheit eines der drei Typen von Außendrüsen charakterisiert. Kurzgestielte kristallinische Drüsen besitzt *R. vulgare*, bei *R. petraeum* α *bullatum* sind die Stiele kristallinischer Drüsen zu schiefen Borsten ausgebildet, bei *R. aureum* hat das Drüsenköpfchen ein maulbeerfruchtartiges Aussehen. Klebrige Drüsen sind bei *R. cereum* schildförmig oder sphärisch, bei *R. Gayanum* von Gestalt eines verkehrten stumpfen Kegels. Die klebrige Ausscheidung fließt von der Drüse herunter und bildet an ihrer Basis (*R. cereum*) eine weiße harzige Aureola. Sitzende napfförmige Öldrüsen sind bei *R.*

nigrum und bei anderen Arten auf der Blattunterseite vorhanden. Auf der Blattoberseite von *R. nigrum* gelangen die Öldrüsen nicht zur vollen Ausbildung, denn bevor es ihnen möglich ist, die Ölsubstanz auszusecheiden, werden sie in ihrer Entwicklung gehemmt und verbleiben im kristallinen Stadium.

Struktur des Mesophylls. Das bei *R. vulgare* einschichtige oder bei *R. grossularia* zweischichtige Palissadenparenchym ist von dem Schwammparenchym deutlich abgegrenzt oder mit ihm durch eine Übergangsschicht (*R. divaricatum*) verbunden. Drüsen oxalsauren Kalkes sind im Mesophyll oft reichlich vorhanden. Das zweischichtige Palissadenparenchym bei *R. fasciculatum* und *R. sardoum* zeichnet sich durch Vorkommen ungeteilter, langgestreckter Zellen mit schönen Einzelkristallen (tetragonale Prismen) aus. Die gewöhnlich zahlreich vorkommenden Gerbstoffbehälter fehlen nie im Mesophyll.

Struktur der Blattnerven. Den Hauptnerv durchzieht in der Regel nur ein Gefäßbündel, ausnahmsweise mehrere: bei *R. aureum* und *R. cereum* zwei, bei *R. fasciculatum* drei. Die Gefäßbündel sind durch die Stärkescheide von dem umgebenden, chlorophyllfreien Parenchym abgegrenzt, welches wenigstens in zwei subepidermale Kollenchymschichten übergeht. Zwischen der Stärkescheide und dem Bastteil des Leitbündels finden sich manchmal Sklerenchymfasern (*R. integrifolium*). Die radiale Anordnung der Gefäßbündelelemente deutet auf zeitige Kambiumtätigkeit hin. Das Holz besitzt Spiralgefäße.

In der Vernation ist die Blattspreite gefaltet, wenn die Nerven durchgehend sind (*R. vulgare*), oder zusammengerollt, wenn sie eingebettet sind (*R. aureum*).

Kotyledo. Seine fast immer ganzrandige Spreite ist meist unbehaart und trägt Borsten nur am Rande, manchmal auch auf ihrer oberen Seite, sonst weicht sie von der gewöhnlichen Blattstruktur im wesentlichen nicht ab.

Blattstielstruktur. Die Epidermiszellen sind denen der Sproßepidermis ähnlich, was ihre Gestalt, Anordnung und chemische Eigenschaften anbelangt. Dasselbe gilt von den Spaltöffnungen. In betreff der Behaarung sind am Blattstiel solche Haare vorhanden, die auf der Blattspreite derselben Gattung stehen. Daneben können an der Blattstielbasis behaarte Borsten vorkommen, ohne (*R. nigrum*) oder mit einem Köpfchen, und hier müssen diese Bor-

sten als eine dritte Behaarungsform jener Arten angesehen werden. *R. polyanthes* hat an der Blattstielbasis verzweigte, mehrköpfige klebrige Drüsenborsten ausgebildet.

Unter der Epidermis liegt gewöhnlich ein zweischichtiges Kollenchym, das nach innen in dünnwandiges, die Gefäßbündel beherbergendes Parenchym übergeht. In den Blattstiel treten immer drei gesonderte Gefäßbündel ein, deren jedes mit einer Stärkescheide umhüllt ist. Der Gefäßbündelverlauf hängt von der Gestalt des Blattstieles ab. Die eintretenden Bündel, in Form eines Bogens oder eines Dreieckes gestellt, nähern sich in ihren Verläufe einander, bis sie endlich verschmelzen und dann am Querschnitte die Gestalt eines geschlossenen oder von oben durchbrochenen Ringes zeigen, der im letzteren Falle kahn- oder kipelförmig erscheint. So verschmolzene Gefäßbündel werden beim Eintritt in die Blattspreite von neuem getrennt. Eine Ausnahme bildet *R. viburnifolium*, bei dem also die Blattspreiten nur einnervig sind. Ein wenig über der Blattstielbasis bilden sich zwischen der Stärkescheide und dem Bastteile der Gefäßbündel Bogen von Sklerenchymfasern aus, die bei der Gefäßbündelvereinigung oder etwas früher miteinander verschmelzen und die Gestalt verschmolzener Gefäßbündel annehmen. Der Ort der Gefäßbündelverschmelzung läßt sich nicht genau bestimmen. Bei *R. diacantha* verlaufen die Bündel gesondert durch den ganzen Stiel und verschmelzen erst bereits vor dem Eintritt in die Blattspreite. bei *R. nigrum* vollzieht sich die Verschmelzung ungefähr in $\frac{3}{4}$ Länge des Blattstieles, bei *R. divaricatum* schon fast über der Blattstielbasis. Verschmelzen die Gefäßbündel in einen geschlossenen Ring, so finden wir diesen mit primärem Parenchym ausgefüllt, das hier eine Art Mark bildet. Noch vor der Verschmelzung können sich manchmal kleinere Nebenbündel, deren Zahl z. B. bei *R. bracteosum* bis neun beträgt, abtrennen. Gerbstoffbehälter sind in dem die Gefäßbündel umgebenden Parenchym wie auch im Bastteil reichlich vorhanden.

Im Blattstiel findet sich oxalsaurer Kalk in sehr mannigfaltiger Form ausgebildet, besonders in der Stielbasis und dort, wo der Blattstiel in die Blattspreite übergeht. Kalkoxalat bildet hier Drusen, hohle, kugelige oder ovale Sphärite, deren Wand aus Nadeln zusammengesetzt ist, tetragonale Einzelkristalle (meist mit Pyramiden kombinierte Prismen), eine größere Anzahl winziger Kryställchen, sogar Kristallsand (*R. luridum*).

In den Kotyledostiel tritt nur ein Gefäßbündel ein. Die Außenwand der Epidermiszellen ist nur wenig verdickt, die Kutikula glatt. Das Parenchym führt Chlorophyll und Stärke. Kollenchym wird subepidermal nicht gebildet, Sklerenchymfasern zwischen der Stärkescheide und dem Bast fehlen ebenfalls.

Das Hypokotyl. Die verdickte Außenwand der Epidermiszellen besteht fast gänzlich aus Zellulose: nur eine unbedeutende, der glatten Kutikula anliegende Schicht, ist kutinisiert. Unmittelbar unter der Epidermis liegt das dünnwandige, stärkereiche Parenchym der primären Rinde. Die Stärkescheide tritt deutlich hervor. Im Zentralzylinder erblicken wir am Querschnitte zwei sich kreuzende Gefäßbündelpaare. Das eine Paar besteht aus zwei größeren, gegenständigen Bündeln, die aus den Keimblättern — das andere aus zwei kleineren, gegenständigen Bündeln, die aus den ersten zwei Laubblättern in das Hypokotyle treten. Das Mark besteht aus wenigen, stärke- und kalkoxalatdrusen-führenden Parenchymzellen.

Die Wurzel. Der aus Meristemzellen zusammengesetzte Vegetationskegel ist mit einer Wurzelhaube umhüllt. Ein besonderes Kalyptragen ist nicht vorhanden. Die Bildung der Wurzelhaube vollzieht sich durch perikline Teilungen des Dermatogens. Die Epidermis also und die Wurzelhaube stammen aus gemeinsamem Meristem. Mit der Entfernung von der Wurzelspitze verringert sich die Zahl der Teilungen dieser Meristemschicht, so daß die letzte Teilung zwei Zellen ergibt, von denen die eine noch der Wurzelhaube angehört, die andere aber sich schon der jungen Epidermis anschließt. Unter dem Dermatogen liegt das sich zur primären Rinde umbildende Periblem, welches am Scheitel einschichtig ist. Dem Periblem folgt das den Zentralzylinder liefernde Plerom; es entwickelt sich durch Teilungen einer an der Pleromspitze sofort unter dem Periblem liegenden Zellgruppe. Die Grenze zwischen Plerom und Periblem ist sichtbar.

Die Kutikula der Epidermis ist glatt und dünn. Die Wurzelhaare und die Epidermis haben nur kurze Lebensdauer. Die Epidermis wird bald durch die Exodermis ersetzt, deren Zellen wellige Membranen aufweisen und mit ihrer chemischen Beschaffenheit an die Endodermiszellen erinnern. Die primäre Rinde besteht aus dünnwandigen parenchymatischen Zellen. Auch die Membranen dieser letzteren sind oft wellig. Der Zelleninhalt ist spärlich, dagegen im Winter können die Zellen reichlich Stärke führen (*R. vulgare*). Kalk-

oxalat ist nicht oder nur spärlich (*R. fasciculatum*) vorhanden. Die der Endodermis anliegenden Zellen der primären Rinde sind kollenchymatisch ausgebildet. Nach Van Tieghem ²⁷⁾ kommt ihnen als Festigungselementen, eine mechanische Bedeutung zu. Bei *R. vulgare* und *R. nigrum* befindet sich nur eine Schicht kollenchymatischer Zellen. bei *R. sanguineum*, *R. inebrians*, *R. pulchellum*, *R. malvaceum* zwei Schichten. Die innerste Schicht der primären Rinde ist als Endodermis ausgebildet und ihre dünnwandigen Zellen sind gänzlich verkorkt und haben oft wellige Radiärwände.

Den äußersten Teil des Zentralzylinders bildet das Perikambium. Bei älteren Wurzeln wird im Perikambium das Phellogen angelegt, das in zentripetaler Richtung Korkzellenreihen produziert. Infolgedessen stirbt die primäre Rinde ab und wird abgestreift.

Der Zentralzylinder weist einen bei allen Arten im wesentlichen gleichen Bau auf. Die Gefäß- und die Siebteile verlaufen als getrennte Stränge, die miteinander abwechseln. Die Zahl der Gefäßteile beträgt in der Hauptwurzel immer zwei, in den Adventivwurzeln zwei oder drei; demnach muß die erstere als diarch, die letzteren als diarch oder triach bezeichnet werden. Anfangs lassen die Gefäßteile in der Mitte des Zentralzylinders ein zentrales Markparenchym frei, später aber vereinigen sie sich dort zu einem Ganzen. Mit beginnendem Dickenwachstum wird zunächst an der Innenseite der Siebteile Kambium angelegt. Die Kambiumstreifen weiten sich seitlich aus, bilden nach außen Bast, nach innen Holz, und vereinigen sich bald zu einem geschlossenen Kambiumring. So geht der primäre Bau in den sekundären über. Die Siebröhren und die Geleitzellen entstehen im sekundären Bast auf ähnliche Weise wie im Sprosse und erhalten eine ähnliche Anordnung. Kalkoxalat kommt häufig im sekundären Bast vor und bildet Drusen (*R. nigrum*) oder tetragonale Einzelkristalle (Prismen bei *R. alpinum*). Kalkoxalatführende Zellen sind in Bogen oder konzentrischen Ringen angeordnet. Gerbstoffbehälter sind regellos zerstreut, daneben aber weist der ganze, vom Kambiumring nach außen liegende, periphere Gewebekomplex einen hohen Gehalt an Gerbstoffsäure auf. Sklerenchymfasern erscheinen weder im primären noch im sekundären Bast. Der Holzteil besitzt zahlreiche Gefäße vom elliptischen Querschnitte, deren Lumen z. B. bei *R. nigrum* β pauciflorum 72 μ erreicht. Die Markstrahlen sind eine bis sieben Reihen breit. Die Grenzen zwischen den jährlichen Zuwachszonen sind nicht

deutlich ausgeprägt, da der Größenunterschied der Herbst- und Frühjahrselemente nur gering ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut f. Anat. u. Phys. d. Pflanzen an der Jagellonischen Universität in Krakau ausgeführt.

Literaturverzeichnis.

- 1) Dr. A. de Bary. Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne. Leipzig 1877. S. 69, 100, 149, 249, 494, 498.
- 2) Bliesenick H. Über die Obliteration der Siebröhren (Inaug. Diss. Erlangen 1891. 8° 63. S. 1 Doppeltaf. Berlin 1891. Ref. Bot. C. XLIX. S. 274—277). Just. B. J. 1891 B. I. S. 582. Ref. A. Zander.
- 3) Braun Al. Morphologische Eigentümlichkeiten der Gattung Ribes. Just B. J. 1875. B. I. S. 384 Ref. Warming.
- 4) Delbrouck C. Die Pflanzenstacheln. Just. B. J. 1875. B. I. S. 384. Ref. Loew.
- 5) Delbrouck C. Über Stacheln und Dornen. Just. B. J. 1873. S. 191. Ref. Loew.
- 6) Janczewski, Ed. von. Essai d'une disposition naturelle des espèces dans le genre Ribes L. Extrait du Bulletin intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie. Classe des Sc. math. et nat. Mai 1903.
- 7) Janczewski, Ed. von. 1 La sexualité des espèces dans le genre Ribes L. 2. Hybrides des Groseilliers II. Ribes L. Extrait du Bul. intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie. Classe des Sc. math. et nat. Décembre 1903 et Janvier 1904.
- 8) Janczewski, Ed. von. Species generis Ribes L. I. Subgenus: Parilla. Extr. du Bul. intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie. Classe des Sc. math. et nat. Décembre 1905.
- 9) Janczewski, Ed. von. Species generis Ribes L. II. Subgenera: Ribesia et Coreosma. Extr. du Bul. intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie. Classe des Sc. math. et nat. Janvier 1906.
- 10) Janczewski Ed. von. Species generis Ribes L. III. Subgenera: Grossularioides, Grossularia et Berisia. Ibidem Mai 1906.
- 11) Koch Karl. Dendrologie. Erlangen 1869, S. 637—667.
- 12) Koehne E. Ribes Grossularia ♂ × nigrum ♂ (R. Schneideri Maurer in litt.). Sonderabdruck aus „Gartenflora“ 51. Jahrg. 1902, S. 409—411.
- 13) Koehne E. Deutsche Dendrologie. Stuttgart 1893, S. 192—201.
- 14) Leunis-Frank. Synopsis der Pflanzenkunde Hannover 1883, I. B. S. 104—106.
- 15) Lothelier A. Recherches sur les plantes à piquants. Just. B. J. 1893. B. I. 537—538. Ref. Zander.
- 16) Lunowicz R. u. Kreuz J. Zur Entwicklung der Emergenzen an den Blattstielen von R. Grossularia. Just. B. J. 1878, S. 34. Ref. Loew.
- 17) Macfarlane J. M. A comparison of the minute structure of plant hybrids with that of their parents, and its bearing on biological problems. Just B. J. 1892, B. I. S. 602. Ref. Zander.
- 18) Moore, Spenser le M. On epidermal chlorophyll. Just B. J. 1888, B. I. S. 660—661. Ref. Müller.

- 19) Reinke. Fälle von sezernierenden Spaltöffnungen. Just. B. J. 1875. S. 382. Ref. Loew.
- 20) Reinke. Fälle von Spaltöffnungen über Fibrovasalstrangendigungen des Blattes. Just. Bot. J. 1875. S. 382. Ref. Loew.
- 21) Reinke. Die Blattzähne als Sekretionsorgane und die Nektarien der Laubblätter. Just B. J. 1875 S. 434. Ref. E. Warming.
- 22) Spach. Histoire naturelle des végétaux. Paris 1838. B. 6. S. 160—182.
- 23) Solereder H. Systematische Anatomie der Dikotyledonen. Stuttgart 1899.
- 24) Stahl. E. Entwicklungsgeschichte und Anatomie der Lentizellen. J. B. J. 1873, S. 194—195. Ref. Loew.
- 25) Strassburger E. Das botanische Praktikum. Jena 1884 S. 219.
- 26) Suckow S. Über Pflanzenstacheln und ihr Verhältnis zu Haaren und Dornen. Just B. J. 1873, S. 192—193. Ref. Loew.
- 27) Van Tieghem. Réseau sous-endodermique de la racine des Caprifoliacées. Just. B. J. 1887. Nachtrag zur ersten Abteilung. S. 580. Ref. C Müller.
- 28) Tschirch A. Angewandte Pflanzenanatomie. Wien 1889, S. 399, 402.
- 29) Uhlworm O. Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Trichome mit besonderer Berücksichtigung der Stacheln. Just B. J. 1873. S. 192. Ref. Loew.
- 30) Wieler A. Über Beziehungen zwischen dem sekundären Dickenwachstum und den Ernährungsverhältnissen der Bäume. Just B. J. 1891, S. 585. Ref. Zander.

4. M. M. P. RUDZKI m. c. O głębokości ogniska trzęsienia ziemi w Kalabrii w dniu 8. września 1905 r. (*Über die Tiefe des Herdes des calabrischen Erdbebens vom 8. September 1905*). (*Sur la profondeur du foyer du tremblement de terre de la Calabre du 8 Sept. 1905*).

Vor etwa acht Jahren habe ich in der Abhandlung „Über die scheinbare Geschwindigkeit der Verbreitung der Erdbeben“ (Beiträge zur Geophysik Bd. III., S. 495—518) gezeigt, daß die Tiefe des Herdes eines Erdbebens aus der Bogendistanz zwischen dem Epizentrum und dem geometrischen Orte, wo die mittlere oberflächliche (scheinbare) Fortpflanzungsgeschwindigkeit ihr Minimum erreicht, berechnet werden kann. Die diesbezügliche Formel (l. c. S. 513) lautete:

$$2J_0 - J_1 - T_E = 0 \qquad \text{I}$$

wo J_0 , J_1 und T_E gewisse Integrale bedeuten. Die Berechnung dieser Integrale setzt die Kenntnis der wirklichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Erdinnern voraus. Da aber diese unbekannt ist, wollen wir zu der Hypothese Zuflucht nehmen, daß jede Phase des Erdbebens sich mit der ihr eigenen konstanten Geschwindigkeit

fortpflanzt oder, mit anderen Worten, daß die Erdbebenstrahlen gerade sind. Dann lassen sich die Integrale J_0 , J_1 und T_E leicht berechnen, nämlich (vergl. l. c. die Formeln auf S. 512 und auf S. 505) verwandelt sich die Gl. I. in

$$\int_{r_H}^R (n ds - a d\theta - n dr) = 0 \quad \text{II}$$

wo ds ein Element des Erdbebenstrahles,

„ dr „ „ „ „ entsprechenden, vom Erdzentrum geführten Radiusvektors,

„ $d\theta$ „ „ „ „ Polarwinkels zwischen dem genannten Radiusvektor und dem Radiusvektor nach dem Herde, bedeutet.

Nun ist aber:

$$a = n \cdot r_L,$$

wo r_L den Radius desjenigen mit dem Erdzentrum konzentrischen Kreises bezeichnet, welcher den betrachteten Erdbebenstrahl tangiert.

Folglich verwandelt sich die Gl. II nach Wegschaffung des gemeinschaftlichen konstanten Faktors n in

$$\int_{r_H}^R (ds - r_L d\theta - dr) = 0 \quad \text{III}$$

oder nach ausgeführter Integration in

$$D - r_L \gamma - l = 0. \quad \text{IV}$$

Hier bedeutet D die geradlinige Distanz zwischen dem Herde und demjenigen Kreise, auf welchem die mittlere oberflächliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit ihr Minimum erreicht; l die Tiefe des Herdes, γ den Polarwinkel zwischen den beiden Radienvektoren: nach dem Herde und nach dem Orte des Geschwindigkeitsminimums, die Bedeutung des Symbols r_L wurde oben angegeben.

Auf der beigeftigten Zeichnung ist E das Epizentrum, H der Herd, F der Ort des Geschwindigkeitsminimums. ferner ist:

Aus den Gleichungen V bekommt man einerseits:

$$l = \frac{2 R \sin \frac{1}{2} \gamma \cdot \sin \varepsilon}{\cos \left(\frac{\gamma}{2} - \varepsilon \right)} \quad \text{VI}$$

andererseits nach Substitution in die Gl. IV resp. IV bis

$$\frac{2 \sin \frac{1}{2} \gamma \cdot \cos \frac{1}{2} \gamma}{\cos \left(\frac{\gamma}{2} - \varepsilon \right)} - \gamma \cdot \cos \left(\frac{\gamma}{2} + \varepsilon \right) - \frac{2 \cdot \sin \frac{1}{2} \gamma \cdot \sin \varepsilon}{\cos \left(\frac{\gamma}{2} - \varepsilon \right)} = 0.$$

oder nach evidenten Umformungen:

$$(\cos \frac{1}{2} \gamma - \sin \varepsilon) [\gamma (\cos \frac{1}{2} \gamma + \sin \varepsilon) - 2 \sin \frac{1}{2} \gamma] = 0.$$

Die Wurzel

$$\sin \varepsilon = \cos \frac{1}{2} \gamma$$

ist unbrauchbar, sie weist auf das Erdzentrum als den Herd des Erdbebens. Von Interesse ist die andere Wurzel:

$$\sin \varepsilon = \frac{2 \sin \frac{1}{2} \gamma}{\gamma} - \cos \frac{1}{2} \gamma \quad \text{VII}$$

was auch in der Form der unendlichen Reihe

$$\sin \varepsilon = \frac{\gamma^2}{12} - \frac{\gamma^4}{480} + \dots$$

geschrieben werden kann.

Die Gleichungen VI und VII geben die Lösung des Problems. Aus VII findet man $\sin \varepsilon$. Wenn wir es in VI substituieren, so erhalten wir die Tiefe des Herdes l .

Anwendung auf das calabrische Erdbeben vom 8. Sept. 1905.

Herr G. B. Rizzo hat kürzlich ¹⁾ die Aufzeichnungen dieses Erdbebens an 79 über die ganze Erde verstreuten Stationen eingehend diskutiert. Auf S. 40 (348) seiner Abhandlung gibt er eine Tafel (Tabella II), welche als Grundlage zur Berechnung der Tiefe des

¹⁾ Rizzo. Sulla velocità di propagazione delle onde sismiche nel terremoto della Calabria. Sep.-Abdr. aus den „Memorie della reale Accademia delle Scienze di Torino“, Ser. II tomo LVII S. 1—42 (309—350).

Herdese dienen kann. Ein Blick auf die Tafel zeigt, daß die Distanzen der Orte der Minima der mittleren oberflächlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit vom Epizentrum für alle drei in Betrachtung gezogenen Phasen (Anfang des Erdbebens, der zweiten Phase und der Hauptphase) ungefähr 1500 km betragen. Nimmt man den Umfang des Meridians zu rund 40000 km an, so kommt:

$$\begin{aligned}\gamma &= 13^{\circ} \ 30' \ 0''0 \quad \text{in Winkelmaß} \\ &= 0,075 \pi \quad \quad \text{in Bogenmaß.}\end{aligned}$$

Nach Substitution dieses Wertes von γ in die Gl. VII erhält man sofort

$$\sin \varepsilon = 0,00462.$$

Kehrt man jetzt zur Formel VI zurück und berücksichtigt, daß

$$2R = \frac{40\,000}{\pi} \text{ km.}$$

so bekommt man

$$l = 6,95 \text{ km,}$$

oder, sagen wir, rund 7 km.

Die Distanz des Ortes des Minimums wurde zu rund 1500 km für alle drei Phasen gesetzt, indem von 1000 km angefangen die Tafel des Herrn Rizzo nach Intervallen von 500 km fortschreitet. In Wirklichkeit dürften die den einzelnen Phasen zukommenden Distanzen voneinander ein wenig abweichen. Doch scheint die der ersten Phase zukommende Distanz jedenfalls nicht unterhalb 1300 km, die der dritten zukommende nicht oberhalb 1750 km zu liegen. Mit 1300 km Distanz hätte man $l = 4,53$ km, mit 1750 km Distanz $l = 11,01$ km gefunden. Man darf sich über die Unterschiede nicht wundern; denn einerseits kennen wir die Orte der Minima nicht genau, anderseits sind unsere Rechnungen in Ermangelung der Kenntnis der wahren Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Erdinnern auf einer hypothetischen Grundlage aufgebaut.

Zum Schluß will ich noch hervorheben, daß die wirkliche Tiefe des Herdes des calabrischen Erdbebens wahrscheinlich etwas größer ist als die hier berechnete Tiefe von 7 km, falls die Erdbebenstrahlen krumme, gegen das Erdzentrum konvexe Linien bilden.

5. M. J. NOWAK. *Kopalna flora senońska z Potylicza. (Die fossile Senonflora von Potylicz). (La flore fossile sénonienne de Potylicz). Mémoire présenté par M. M. Raciborski m. c.*

(Planche I, II.)

Im gräfl. Dzieduszyckischen Museum zu Lemberg haben einige schon etwa vor 30 Jahren im Kreidemergel von Potylicz bei Rawa Ruska in Nordgalizien gesammelten Blattfragmente die Aufmerksamkeit auf sich gerichtet. Diese Sammlung wird in Prof. Raciborskis „Zapiski paleobotaniczne“ (Paläophytologische Notizen) Kosmos 1892. zum erstenmal erwähnt. Auf gütige Anregung der Herren Proff. Zuber und Raciborski habe ich an der genannten Fundstelle noch weitere Funde gemacht und das gesammelte Material in der vorliegenden Abhandlung bearbeitet.

Die pflanzenführenden Schichten wurden schon mehrmals (von Hauer, Alth, Kner, Favre u. a.), in letzter Zeit von M. Łomnicki im „Geolog. Atlas Galiziens“ (Text zum Hefte X. Abt. II.) beschrieben, welcher sie bezüglich des Alters der Mukronatenstufe als gleichgestellt bezeichnete. Es sind dies sandreiche, poröse, gelblich-graue, rotbraun-gefärbte Mergel, die in verschiedenen Richtungen zerklüftet sind und sonst keine Schichtung aufweisen. Sie sind besonders in Potylicz an tierischen Petrefakten sehr reich; die Pflanzenreste kommen seltener, zerstreut hie und da vor. Die Blattsubstanz hat sich nicht erhalten und man findet nur Abdrücke, die gewöhnlich mit Eisen-oxydhydrat rotbraun gefärbt sind.

Beschreibung der Arten.

Archegoniatae.

Filices.

Gleichenia (?) Zippei Heer.

Taf. I. Fig. 6.

Synonymik. Gleichenia Zippei Heer, Beitr. zur Kreidefl. II. Quedlinburg S. 4. T. I. 1. — Pecopteris Zippei Corda, in Reuss Verst. d. Böhm. Kreidefl. Abt. II. S. 95. T. XLIX. 2. 3. — Gleichenia Rinkiana Her, Fl. foss. arct. Bd. 1. S. 80. T. XLIII. 6. — Mertensia Zippei Engelhardt, Kreidefl. v. Niederschöna S. 5.

Literatur. Heer, Fl. Foss. arct. Bd. 1. S. 79. T. XLIII. 4; Bd. 3. Teil. II. S. 44. T. IV. 1—5, T. V. 1—9. T. VI. 1—3, T. VII. 2; Bd. 4. S. 49. T. XXXII.

6—7; Newberry, Fl. of Amboy Cl. S. 37. T. III. 5; Schimper, Paléont. vég. I. S. 672; Unger, Kreidefl. aus Österr. S. 8. T. II. 1; E. Bayer, Orosl. vrstév. chlomeckých. S. 6. Fig. 1.

Stratigr. Verteilung. Kome (Urgon.), Amboy Cl. (Santon.), Cape Staratschin (Gault.), Niederschöna (Cenom.), Quedlinburg (Sen.), Gosau, Chlomeker Sch. (Unt. Sen.).

In bezug auf die Gestalt der Fiedern stimmt unser Exemplar mit den von Heer in Flora foss. arct. Bd. III. T. VI. Fig. 1—3. beschriebenen vollkommen überein. Die Fiedern standen, wie aus der Figur ersichtlich, in sehr dichter Stellung an der Spindel und waren wahrscheinlich lang und schmal. Sie erreichen bei unserem beschädigten Exemplar eine Länge von über 60 mm bei einer Breite von 6—8 mm. Die Fiederchen sind mit der ganzen Basis an der Spindel befestigt und hängen nur am untersten Grund zusammen. Sie sind nach vorne geneigt, ca 2 mm breit und 3·5 mm lang, länglich oval, gegen die Spitze etwas verschmälert und ein wenig zugespitzt. Die Nervation ist nicht erhalten. Wenn die jetzige Anordnung der Fiedern im Abdrucke nicht zufällig ist, sondern ursprünglich fächerförmig gewesen war, dann gehört unser Farn eher zur Gattung Matonia als zur Gleichenia. Jedoch in Ermangelung aller festeren Anhaltspunkte müssen wir auf nähere Bestimmung verzichten.

Gleichenia longipennis Heer.

Taf. II. Fig 22. (2-fache Vergr.).

Literatur. Heer, Fl. fos. arct. Bd. 3. S. 46. T. VI. 4—6. T. VII. 1—3; Bd. VI. Teil II. S. 7. T. II. 5.

Stratigr. Verteilung. Kome (Urgon.).

Wir haben mit einem dürftigen Fiederfragment zu tun. Es unterscheidet sich von der vorigen Art durch etwas schmalere Form der Fiedern. Sie ist etwa 4 mm breit, oben und unten abgebrochen. Die Fiederchen sind ganzrandig, fast bis auf die Spindel hinab voneinander getrennt und ihre Ränder berühren sich nirgends. Sie sind stark nach vorne gerichtet, nach oben zu verschmälert, spitzen sich schwach zu, treten deshalb auswärts weit auseinander, haben eine Breite von 1·5 bis 2 mm und eine Länge von 3·5 mm. In der Mitte des Fiederchens tritt ein Mittelnerv schwach hervor, zu dessen beiden Seiten je einige kleine dunkle Punkte, wahrscheinlich Fruchthäufchen, angedeutet sind.

Gymnospermae.

Coniferae.

Cunninghamia elegans (Corda) Endl.

Taf. I. Fig. 11.

Synonymik. *Cunninghamia elegans*, Corda: in Reuss, Verstein. d. böhm. Kreidef. S. 93. T. XLIX. 29—31. — *Cunninghamites elegans* Endl., Corda, Synopsis Conifer. S. 270. — *Cunninghamites oxycedros* Sternberg. Fl. d. Vorw. II. S. 203. T. 49. 1. — *Cunninghamites squammosus* Hos. & v. d. Marck., Fl. d. westf. Kreidef. S. 54. T. 37. 137—141. — *Cunninghamia planifolia* Corda, in Reuss, Verst. d. böhm. Kreidef. S. 93. T. L. 1. 3. — *Cunninghamia stenophylla* Velen., Gymnospermen d. böhm. Kreidef. S. 15. T. V. 2. 4. 10. 16.

Literatur. Heer, Beitr. zur Kreidefl. (Quedlinburg). Fl. foss. arct. Bd. 7. S. 17. T. LIII. 1; Newberry, Fl. of Amboy Cl. S. 48. T. V. 1—7; Schimper, Pal. vég. II. S. 256; Hos. & v. d. Mek. S. 142. T. XXV. 22; Göppert, Monogr. d. foss. Conif. S. 240. T. XLVII. 2—4; Heer, Fl. v. Molettein S. 12. T. I. 14; Schenk, Werastdrfersch. S. 17. T. IV. 3; Hollick, Trans. N. Y. Acad. Sci. 16. S. 129. T. XI. 3; Berry, Fl. of Matawan Form. T. XLVIII. 14. 19.

Stratigr. Verteilung. Amboy Cl. (Santon.), Westphalen (Unt. Sen.), Patoot (Ob. Sen.), Molettein (Cenom.), Aachen (Unt. Sen.), Weissenberger Pläner (Turon.).

Unter diesem Namen hat Velenovský folgende Arten vereinigt: *Cunninghamia elegans*. Corda, *Cunninghamites elegans* Heer, *Cunninghamia planifolia* Corda, *Cunninghamites squammosus* Hos. & v. d. Marck. Das abgebildete Zweigstück gehört auch hieher; es ist dünner als bei Velenovský T. VI. 5., was der Verfasser für eine Seltenheit hält, und gleicht bezüglich dieser Eigenschaft dem bei Hos. u. v. d. Mek. beschriebenen Zweigen. Die auf der Oberfläche des Zweiges stark hervortretenden Blattpolster sind nebeneinander geordnet, länglich, vorne abgerundet und in der Mitte von einer Rinne durchzogen. Die Blätter sind lineal, ca 25 mm lang, 2 mm breit, bogenförmig nach vorne geneigt und laufen in eine nicht zu dünne Spitze aus.

Cupressinae.

Sequoia pectinata Heer (?),

Taf. II. Fig. 18.

Literatur. Heer, Beitr. zur Kreidefl. II. (Quedlinburg) S. 8. T. I. 8.

Stratigr. Verteilung. Quedlinburg (Sen.).

Unterscheidet sich von der *Geinitzia formosa* und *G. Cretacea* durch die abstehenden, längeren und nicht sichelförmig gekrümm-

ten Blätter, welche 1·7 mm breit, über 20 mm lang, flach, linienförmig, vorne zugespitzt und spiralig um den Zweig angeordnet sind. Zwar hat Velenovský diese Art Heers mit der *Cunninghamia elegans* zusammengezogen, da wir aber keine Zapfen besitzen und unser Exemplar der früher genannten Art am nächsten zu stehen scheint, sind wir bei dieser Bestimmung geblieben, ohne jedoch daraus weitere Schlüsse zu ziehen.

Geinitzia formosa Heer.

Taf. I. Fig. 4. 14.

Synonymik. *G. formosa* Heer, Kreidefl. v. Quedlinburg. *Bergeria grandis* Kner. Versteinerungen des Kreidemergels von Lemberg.

Literatur. Heer, Kreidefl. v. Quedlinburg S. 6. T. I. 9, T. II. 1–6; Newberry Fl. of Amboy Cl. S. 51 T. IX. 9; Hollick, Trans. N. Y. Acad. Sci. 16. 129 T. XII. 1. 2; Berry, Fl. of Matawan Form. S. 57.

Stratigr. Verteilung. Quedlinburg (Sen.). Amboy Cl. (Santon.); Matawan (Unt. Campan.) Molettein (Cenom.).

Die Zweige scheinen an beiden Enden fast gleich stark zu sein, sind an der Oberfläche schuppenförmig mit rhombischen Blattpolstern bedeckt. Diese letzteren sind durchschnittlich 3·7 mm lang, 3 mm breit und mit einer mittleren Längskante versehen, die vorne in eine Spitze ausläuft. Hier und da sind an denselben mangelhaft erhaltene, lanzettliche Blätter sichtbar.

Geinitzia cretacea Unger.

Taf. II. Fig. 12. 28.

Literatur. Unger, Iconogr. plant. fossil. S. 21. T. XI. 6; Gen. et spec. plant. foss. S. 353. non Endlicher, Synops. Conifer. S. 281; Velenovský, Gymnosp. d. böhm. Kreidef. S. 15. T. VIII. 3. 11. 12. T. IX. 1. 2.

Stratigr. Verteilung. Neue Welt bei Wiener Neustadt (Gosauer Sch.), Weissenberger Pläner (Saumur)

Die Bruchstücke der Zweige, sowie einzelne Blätter dieses Baumes sind in dem ganzen Kreidegebiet von Lemberg und Nagórzany ziemlich verbreitet und sind aus Potylicz, Grzybowice, Lipniki und Porszna bei Lemberg bekannt. Wir verfügen über einige Zweigfragmente; diese sind ungeteilt, an der ganzen Oberfläche mit schönen, in spiraler Stellung angeordneten Blattpolstern bedeckt, die flacher als bei der vorigen Art im Gestein eingesenkt sind. Im Umriss rhombisch, sind sie im Innern zuweilen mit Resten der Blattsubstanz ausgefüllt, was schon bei dieser Art mehrmals in der

Literatur hervorgehoben wurde; sie stehen sehr dicht beisammen, ihre Fläche ist vollkommen glatt, ohne Rinne im Mittelkiel. Die Blätter sind dünn, sichelförmig gekrümmt, 12—18 mm lang und 1·15 mm breit.

Angiospermae.

Cupuliferae.

Fagus prisca Ettingsh. (?)

Taf. I. Fig. 2.

Literatur. Ettingsh., Kreidefl. v. Niederschoena S. 249. T. II. 3.

Stratigr. Verteilung. Niederschöna (Cenom.).

Erhalten ist der mittlere Teil des Blattes, welcher sowohl der Form als auch der Nervation nach der Art Ettingshausens nahe zu stehen scheint. Er hat das Ansehen eines lederartigen Blattes. Der Primärnerv sowie die Sekundärnerven treten ziemlich stark hervor.

Quercus castanoides Newb.

non *Q. castanoides* Hos. et v. d. M-ck, non *Q. c.* Göppert.

Taf. I. II. Fig. 5. 19.

Literatur. Newberry, Proc. U. S. Nat. Mus. Bd. V. S. 506; Newb., The Fl. of North. America S. 70. T. LXV. 6.

Stratigr. Verteilung. Green River. Group.

Die Blätter sind nur unvollständig erhalten, doch gestattet der Erhaltungszustand eine zuverlässige Bestimmung. Sie stehen denen der Eichengruppe sehr nahe, die bei Hosius u. v. d. Marck u. Z. 2—5. beschrieben sind. Größer als *Q. formosa*, haben unsere Blätter zahlreichere und kleinere Zähne. Von der *Q. castanoides* Hos. & v. d. Marck unterscheiden sie sich durch die Gestalt, namentlich durch die weniger verschmälerte Basis im Verhältnis zu der schmälern Blattspreite. Von beiden Blättern liegt nur der Abdruck der oberen Fläche vor, weshalb der Verlauf der Nerven undeutlich hervortritt. Der Mittelnerv ist ziemlich stark, gerade und verfeinert sich langsam gegen die Spitze. Aus ihm sieht man einige feine Sekundärnerven entspringen. Nach der Beschaffenheit des Randes und nach anderen hervorgehobenen, charakteristischen Merkmalen stehen diese Blätter der Art Newberrys am nächsten.

Dryophyllum aquamarum Ward.

Taf. I. Fig. 9.

Literatur. Ward, Types of Laramie Fl. S. 26. T. X. 2—4.*Stratigr. Verteilung.* Laramie (Ob. Campan.).

Die Gattung *Dryophyllum* wurde, wie bekannt, von Debey für eine ganze Reihe von Blättern aufgestellt, die den *Quercus*, *Castanea*, und *Castanopsis* am nächsten stehen. Ferner macht sich in der Literatur die Tendenz geltend, den Begriff dieser Gattung einzuschränken, es wurde also der größere Teil dieser Blätter unter die genannten Gattungen verteilt. Dennoch ist eine nicht unbedeutende Anzahl von Formen übrig geblieben, die folgender Diagnose entsprechen (Schenk S. 441.) „Es sind unter *Dryophyllum* sägezahnige, meist schmale langzugespitzte, gegen die Basis verschmälerte, nach oben breitere, aber auch ganzrandige, gestielte Blätter zusammengefaßt, deren zahlreiche Sekundärnerven unter einem spitzen Winkel austreten, schief aufsteigend in den Zähnen enden.... Verbunden sind sie durch zahlreiche, querverlaufende Anastomosen, deren Felder die zahlreichen, durch die weiteren Verzweigungen der Leitbündel entstandenen Maschen enthalten“. Es ist noch hinzuzufügen, daß das Blatt lederartig ist, einen über 3 cm langen Blattstiel hat, an der breitesten Stellen 4 cm breit, und ca 13 cm lang ist. Zwischen den ziemlich starken Sekundärnerven sind einige schwächere eingeschaltet, die aber den Blattrand nicht erreichen. Unsere Blätter sind dem *D. Lesquerenxianum* Debey sehr ähnlich, jedoch viel kleiner.

Salicinae.***Populus hyperborea* Heer.**

Taf. II. Fig. 17.

Literatur. Heer, Fl. foss. arct. Bd. 3. Teil II. S. 106. T. XXIX. 6—9. T. XXVII.

8. d. T. XXX. 26, Bd. 6. (2) S. 64. T. XVII. 6—7, T. XXI. 1 a; Lesque-

reux, Fl. of Dakota Group S. 43. T. III. 9—11, T. VIII. 1. T. XLVII. 5.

Stratigr. Verteilung. Unt. Atanekekdruk (Cenom.), Dakota (ob. Cenom.).

Ein ziemlich schlecht erhaltener Blattabdruck, trägt jedoch alle Eigenschaften seiner Art an sich. Die Blattspreite ist unten rundlich, in der oberen Hälfte nicht erhalten; wenn man aber aus dem Verlaufe der Nerven folgern kann, war das Blatt oben in eine stumpfe Spitze ausgezogen. Die unteren Seitennerven treten aus dem geraden Hauptnerv fast unter rechtem Winkel hervor, der

nach oben allmählich immer kleiner wird. Das Blatt scheint größer zu sein als die Exemplare von Heer und Lesquereux.

Myricaceae.

Myrica acuminata Ung.

Taf. I. Fig. 8.

Literatur. Unger, Fl. v. Sotzka S. 160. T. XXVII. 5—10; Heer, Fl. foss. arct. Bd. 1. S. 102. T. IV. 14—16, T. VII. 66 c. Bd. 7. S. 78. T. LXXI. 6—7, T. CVI. 2 a; Lesquereux, Cretac. and tert. Fl. S. 145; Schimper, Traité de Pal. vég. II. S. 544; Engelhardt, Tertiärf. d. Jesuitengr. S. 316. T. IX. 9. *Stratigr. Verteilung.* Green River Group, Sotzka (Eoc.), Jesuitengraben (Oligoc.).

Ähnelt vollständig den Exemplaren von Sotzka.

Platanaceae.

Platanus affinis Lesqx (?)

Taf. I. Fig. 1.

Synonymik. *Platanus affinis* Lesqx., Cretac. Fl. U. S. G. S. Rep. VI. S. 71. T. IV. 4, T. XI. 3. — *Cissites affinis* Lesqx., Cretac. and tert. Fl. S. 67.

Literatur. Heer, Fl. foss. arct. Bd. 6. (2). S. 73. T. XXVIII. 16—17; Bd. 7. S. 28. T. LVII. 1—6, T. LVIII. 1. T. LIX. 7.

Stratigr. Verteilung. Dakota Gr., Unter Atanekerdluk (Cenom.), Patoot (Ob. Sen.).

Erhalten ist nur das Mittelstück des Blattes, das eine sichere Bestimmung nicht gestattet. Aus dem Blattgrund entspringen 3 starke Hauptnerven, von denen die unteren nach der äußeren Seite, der mittlere beiderseits starke Seitennerven aussenden. Die unteren Haupt-, sowie die Seitennerven entspringen in spitzen Winkeln. Die Felder zwischen den Haupt- und Seitennerven sind von zahlreichen Nervillen durchzogen. Der Rand ist ganz zerstört, die Blattfläche ungeteilt, ohne Lappenbildung. Jankó hat in seiner oft zitierten Arbeit über die Entstehung der Platanen vom Standpunkte der Formenentwicklung eine Reihe lappenloser, einfacher Formen festgestellt, die im cenomanen *Platanus Heeri* ihren Anfang hat. Sie überlebt nicht die Kreideperiode, wiederholt sich aber in den ganzrandigen Formen der späteren Perioden. Obzwar wir in der Kreideperiode mehrere Formen kennen (z. B. Krasser in Fl. v. Kunstadt), mit denen unser Blatt nicht ohne Erfolg verglichen werden kann, begnügen wir uns mit der Feststellung, daß unser Fragment ein Glied der genannten Reihe bildet, da eine nähere Bestimmung wegen der gänzlichen Zerstörung des Randes unmöglich ist.

Thymeleaceae.

Pimelea delicatula Lesqx.

Taf. I. Fig. 3.

Literatur. Lesquereux, Cretac. and tert. Fl. S. 168. T. XXXIII. 15. 16.

Stratigr. Verteilung. Greer River Group.

Ein lanzettliches, ganzrandiges, gegen die Spitze sich keulenförmig erweiterndes Blatt; der Hauptnerv gerade, die Seitennerven nicht erhalten.

Magnoliaceae.

Magnolia alternans Heer.

Taf. II. Fig. 26.

Literatur. Heer, Nouv. Mem. Soc. Helv. Sci. Nat. Bd. 22. S. 20. T. III. 2—4, T. IV. 1—2. Fl. foss. arct. Bd. 6. (2.) S. 91. T. XXI. 2. T. XLVI. 21, Bd. 3. S. 116. T. XXXIII. 5—6, T. XXXIV. 4; Newberry, Fl. Amboy Cl. S. 73. T. LV. 1. 2. 4. 6; The later ext. Fl. of North America S. 94. T. V. 6; Lesquereux, Cretaceous and tert. Fl. S. 72; Cret. Fl. S. 92. T. XVIII. 4; Velenovský, Die Fl. d. böhm. Kreidef. S. 19. T. VI. (XIV) 5, T. VII. (XV.) 6; Lesquereux, Fl. of the Dakota Gr. S. 201. T. XXXIV. 11.

Stratigr. Verteilung. Amboy Cl. (Santon.), Dakota (Ober. Cenom.), Unt. Atanekerdruk (Cenom.), Vyšerovic (Ob. Cenom.),

Das Blatt ist elliptisch gegen die Basis und die Spitze verschmälert, ganzrandig; der Primärnerv sehr stark, die Sekundärnerven entspringen abwechselnd unter spitzen Winkeln, sind nach vorne bogenförmig gekrümmt und zweigen keine Tertiäräste ab. Zwischen den stärkeren Seitennerven sieht man auch einige schwächere und kürzere verlaufen.

Myrtaceae.

Eucalyptus haldemiana Deb.

Taf. I Fig. 16.

Literatur. Hosius et v. d. Marck, Fl. d. westfäl. Kreideform. S. 174. T. XXXV. 125—128

Stratigr. Verteilung. Haldem (Zone des Heter. Polyploc.).

Das Blatt ist lederartig, lanzettförmig, ganzrandig, an der Basis deutlich ungleichseitig. Der Mittelnerv ist gerade, die Seitennerven waren zahlreich, ihr Verlauf ist aber auf dem Abdrucke der oberen Blattfläche nicht mehr deutlich zu erkennen. Am Rande sieht man die Spur des sogen. Saumnerves.

Araliaceae.

Dewalquea haldemiana Sap. et Mar.

Taf. I. Fig. 7. 13.

Synonymik. Dewalquea haldemiana Sap. et Mar. Essai, T VII. 1. 2. — Araliophyllum haldemianum Debey (Unpubliz.). — ? Debeya haldemiana F. Roemer, Üb. Blattabdr. in sen. Thonsch bei Bunzlau S. 143 T. XII. 2—4.

Literatur. Heer, Fl. foss. arct. Bd. 7. S. 37. T. LXII 2. 4., Hos. v. d. Marek, Fl. d. westf. Kreidef. S. 173. T. XXXIII. 116, T. XXXIV. 121; Richter, Üb. die Kreidepflanzen der Umgeb. Quedlinburgs T. II. 9; Schulze, Fl. d. subherz. Kreide S. 26.

Stratigr. Verteilung. Bunzlau (Überquader), Patoot a (Ob. Sen.), Haldem (Heterac. polypl.), Quedlinburg (Sen.), Kunraad, Aachen, Althen, Harz, Ullersdorf, Kieslingswalde (Sen.), Gelinden (Thanet.).

Das auffallendste Merkmal der Gattung, die fußförmige Anordnung der Einzelblätter des zusammengesetzten Blattes läßt sich an dem Exemplar unzweifelhaft erkennen. Die Blättchen sind siebenzählig, länglich, lanzettförmig, dick und ganzrandig. Der Mittelnerv ist kräftig und verläuft deutlich bis zur Spitze. Nach Roemer soll die verschiedene Dicke dieser im oberen Senon reich vertretenen Blätter auf Altersverschiedenheit beruhen. Jedoch mit viel größerer Wahrscheinlichkeit wird man diesen Umstand auf die ökologischen Faktoren zurückführen dürfen, da unsere Blätter durch diese Beschaffenheit ihrer Form sich allen übrigen unserer Flora anschließen.

Dewalquea grönlandica Heer (?)

Taf. II. Fig. 25.

Literatur. Heer, Fl. foss. arct. Bd. 6. T. II. S. 87 T. XXIX. 17—19, T. XLIV. 11, Bd. 7. S. 37. LXII. 5—6; Newberry, Fl. of Amboy Cl. S. 129. XLI. 2—3. 12; Hollick, Ann. N. Y. Acad. sci. 12. S. 423. T. XXXVI. 7; Berry, Fl. of the Matawan Form. S. 98. T. LVII. 3.

Stratigr. Verteilung. Patoot a (Ob. Sen.), Amboy Cl. (Santon.), Matawan (Unt. Campan.).

Bruchstück eines an der breitesten Stelle 18 mm breiten, ganzrandigen Blattes. Dem Anschein nach war das Blatt lanzettförmig. Der Primärnerv sehr stark, die Sekundärnerven spärlich, schwach und bogenförmig gekrümmt. Wenn das Blatt auf der Abbildung richtig restauriert ist, so darf die Zugehörigkeit des Blattes zu der genannten Art Heers mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden.

Dewalquea pentaphylla Vel.

Taf. II. Fig. 20.

Literatur. Velenovský, die Fl. d. böhm. Kreidef. p. 11. (61). T. VIII. XXIII. 11. 12.
Stratigr. Verteilung. Schichten v. Perutz (Cenom).

Das Blatt ist fünfzählig und fußförmig zusammengesetzt. Einzelblättchen am Grunde verschmälert, kurzgestielt, ganzrandig. Der Primärnerv gerade, ziemlich stark, die Sekundärnerven zahlreich, leicht bogenförmig gekrümmt. Der Blattstiel sehr stark, gerade, 3 cm lang.

Aralia formosa Heer.

Taf. II. Fig. 23.

Synonymik. *Aralia formosa* Heer, Kreidefl. v. Moletain S. 18. T. VIII. 3. *Aralia denticulata* Hos. & v. d. Marck, Fl. d. westf. Kreidef. S. 170. T. XXXII. 106, 107 A.

Literatur. Newberry, The Fl. of Amboy Cl. S. 116. T. XXII. 8.; Lesquereux, Cretaceous and tert. Fl. S. 60. T. XI. 3. 4, Fl. of the Dakota Gr. S. 131; Velenovský, die Fl. d. böhm. Kreidef. Teil. 1. S. 24. T. V. (III). 2. T. VI. (IV). 2. T. VII. (5). 2. 3. 4.

Stratigr. Verteilung. Moletain (Cenom.), Amboy Cl., (Santon.), Dakota (Ob. Cen.), Haldem (Heteroc. polypl.).

Oberer Teil eines dreilappigen Blattes. Die Lappen sind lanzettförmig, lineal, der Mittellappen am Grunde verschmälert; alle Lappen am Rande fein und scharf gezähnt nur am Grunde ganzrandig. Von der Nervatur sind nur drei gerade Basalnerven erhalten. Die seitlichen Lappen stehen nicht weit voneinander entfernt

Aralia (Panax) dentifera (?) Vel.

Taf. II. Fig. 21.

Literatur. Velenovský, Fl. d. böhm. Kreidef. Bd. 3. S. 13. (60). T. II. (XVII). 3—5; Hollick, Additions to the Palaeobot. of Cret. Form. on Long Island. S. 415. T. LXXIII. 3.

Stratigr. Verteilung. Sch. v. Perutz (Cenom.), Long Island (Ob. Kreide).

Lanzettliches, am Grunde ungleichseitiges, am Rande in der oberen Hälfte gekerbtes Blatt, hat einen nicht starken Primärnerv und unter spitzen Winkeln entspringende, zahlreiche, bogenförmige Seitennerven, die sich am Rande in feine Schlingen auslösen. Das Nervennetz ist nicht erhalten. Unsere Bestimmung basiert auf der zitierten Beschreibung Velenovskýs. Dennoch glauben wir zu wenige Anhaltspunkte zu haben, um die Bestimmung als zweifellos anzunehmen.

Aralia coriacea Vel.

Taf. II. Fig. 24.

Literatur. Velenovský, die Fl. d. böhm. Kreidef. Bd. 3. S. 11. T. I. (XVI.) 1—9. T. II. (XVII.) 2; Hollick, Addit. to the Palaeobotany of the Cret. Form. on Long Island. N. II. S. 415. T. LXXIII. 3; Bayer, Orstl. vrstev chlo-meckých S. 27. obr. 20.

Stratigr. Verteilung. Sch. v. Perutz (Cenom.), Long Island (Ob. Kreide), Kieselingswalde (Ob. Sen.).

Das Blatt ist oval-lanzettförmig, in der oberen Hälfte grobgekerbt, gezähnt, in der unteren Hälfte ganzrandig, ungleichseitig. Der Primärnerv ist gerade und sehr stark, die stellenweise sichtbaren, sehr schwachen Sekundärnerven entspringen unter spitzen Winkeln. Das Nervennetz tritt nicht hervor.

Ebenaceae (?)**Diospyros rotundifolia Lesqx.**

Taf. I. Fig. 10. 15.

Literatur. Lesquereux, Cret. Fl. (U. S. G. Rep. VI.) S. 89. T. XXX. 1. Lesqx., Fl. of Dacota Gr. S. 112. T. XVII. 8—11.

Dem Exemplar Lesquereux's (Dacota) T. XVII. Fig. 10. vollkommen ähnlich.

Unbestimmbar.

Als unbestimmbar müssen wir den Abdruck betrachten (Taf. IV. Fig. 27.), der wahrscheinlich von einer Frucht herrührt. Diese ist 12 mm lang, 9 mm breit, ganzrandig. An der Oberfläche sieht man 3 stärkere Leisten nebst einigen schwächeren verlaufen, die sich an beiden Enden vereinigen.

Anhang.

Die beschriebenen Pflanzen sind obersenenen Alters, was sich sowohl aus der in Potylicz gesammelten, mehrmals beschriebenen und von M. Łomnicki im Geolog. Atlas Galiziens. Heft X. Teil II. zusammengestellten Fauna, wie auch aus der oben besprochenen Flora ergibt.

Die Blätter sind klein, lanzettförmig, linealisch oder elliptisch, meistens ungeteilt, zuweilen zusammengesetzt, ohne Träufelspitzen. Es sind Laubformen, welche für immergrüne xerophile Pflanzenarten typisch sind. Sie lebten im heißen Klima, ohne alle durch

Kälte oder Dürre verursachten, länger andauernden Vegetationsunterbrechungen. Die xerophile Form der Blätter steht offenbar mit der starken Verdunstung der Pflanzen im Zusammenhang.

Tafel-Erklärung.

Taf. I.

1. *Platanus affinis* (?) Lesqx.
2. *Fagus prisca* Ett. (?)
3. *Pimelea delicatula* Lesqx.
4. *Geinitzia formosa* Heer.
5. *Quercus castanoides* Newb.
6. *Gleichenia* (?) Zippei Heer.
7. *Dewalquea haldemiana* Sap. et Mer.
8. *Myrica acuminata* Ung.
9. *Dryophyllum aquamarum* Ward.
10. 15. *Diospyros rotundifolia* Lesqx
11. *Cunninghamia elegans* (Corda) Endl.
12. *Geinitzia cretacea* Ung.
13. *Dewalquea haldemiana* Sap. et Mar.
14. *Geinitzia formosa* Hr.
16. *Eucalyptus haldemiana* Hos. & v. d. Marck.

Taf. II.

17. *Populus hyperborea* Hr.
18. *Sequoia pectinata* (?) Hr.
19. *Quercus castanoides* Lesqx.
20. *Dewalquea pentaphylla*. Vel.
21. *Aralia* (*Panax*) *dentifera* Vel. (?)
22. *Gleichenia longipennis*. Hr. (Zweifache Vergrößer.).
23. *Aralia formosa* Hr.
24. *Aralia coriacea* Vel.
25. *Dewalquea Grönlandica* Hr. (?)
26. *Magnolia alternans* Hr.
27. *Carpolithes* sp. (Dreifache Vergrößer.).
28. *Geinitzia cretacea* Ung.

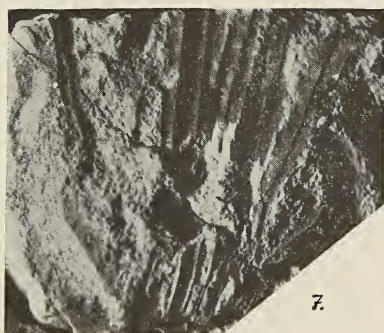
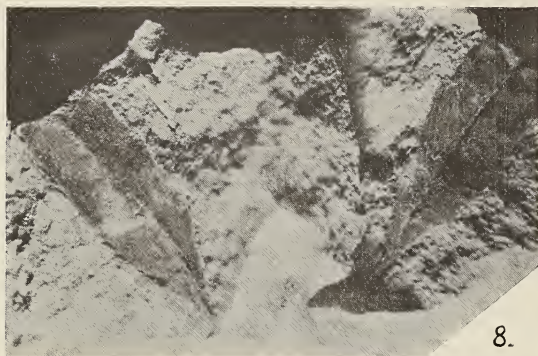
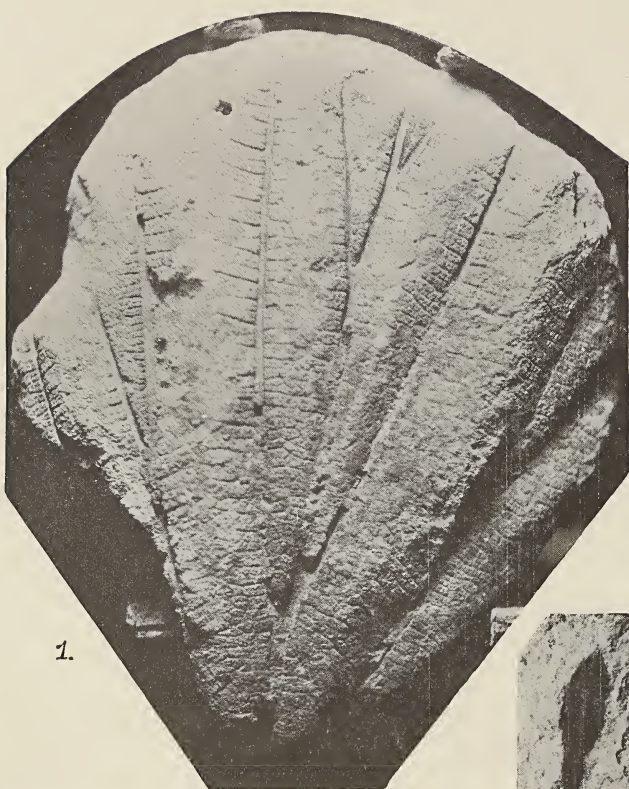
Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostańskiego.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

8 Lutego 1907.





9.



10.



11.



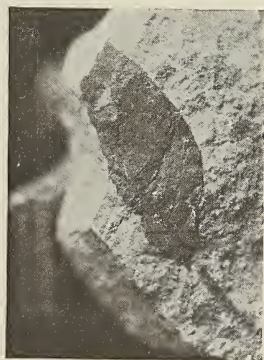
12.



13.



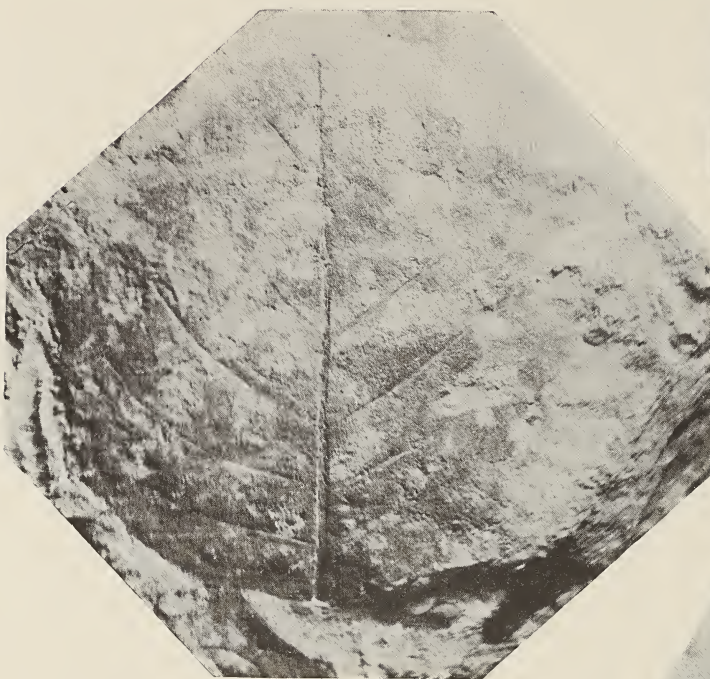
14.



15.



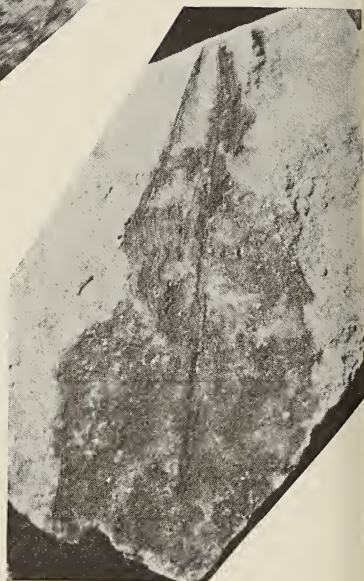
16.



17.



18.



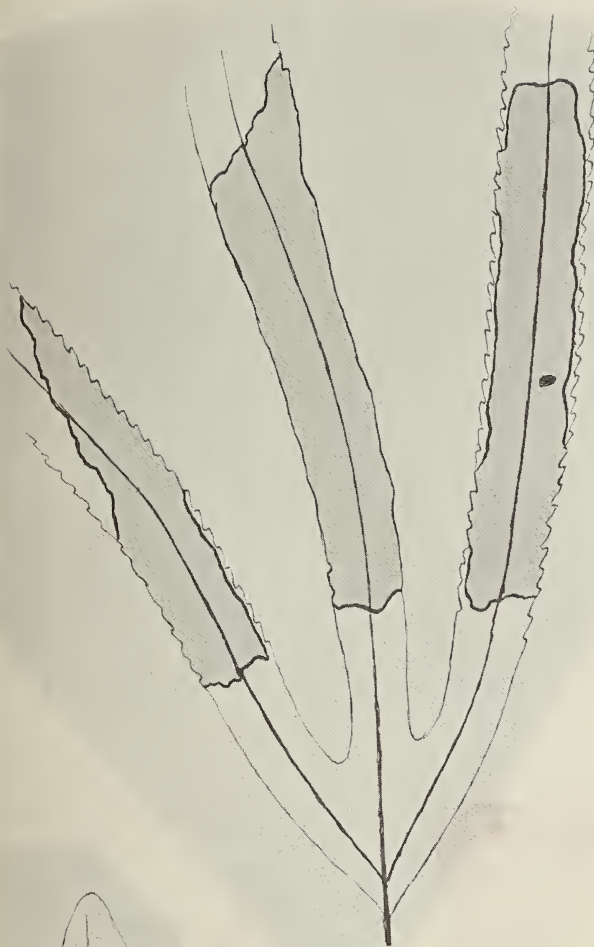
19.



20.



21.



23.



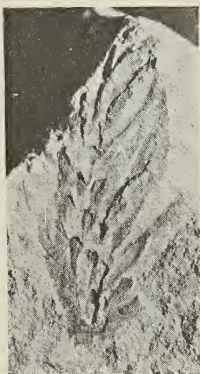
22.



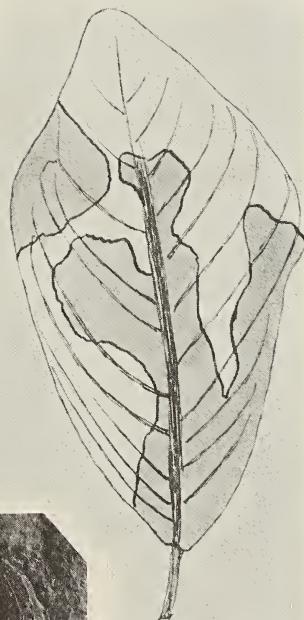
24.



25.



28.



26.



27.

PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I. II. XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochranovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chroniconum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profesaes S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokołowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XVI, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivō Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes, — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wislocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars I. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Ioannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wistocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) in 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX, 8-vo, 1889. — 8 k

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo. 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III. VI—XXXIII, 67 planches, vol. I. II. IV. V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świętek J., »Lud nadrański, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historja piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo. 1893. — 5 k. 20 h. »Historja jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historyi polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13 k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o. 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo. 1880. — 4 k.

N° 2.

FÉVRIER.

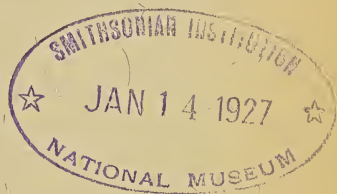
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :
S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT : S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. Joseph Rostański,
Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 2.

Février

1907.

-
- Sommaire:** 6. M. L. MARCHLEWSKI. Nouvelle preuve de la parenté chimique entre la matière colorante du sang et la chlorophylle.
7. M. ZAPĄŁOWICZ. Revue critique de la flore de la Galicie. VIII partie.
8. M. J. LAUB. Sur les rayons cathodiques secondaires.
9. M. J. GRZYBOWSKI. Borysław. Une monographie géologique.
10. MM. A. KORCZYŃSKI et L. MARCHLEWSKI. Études sur les matières colorantes des racines de *Datisca Cannabina*, II.
11. M. J. CZAJKOWSKI. Sur la préparation artificielle des sérums thérapeutiques.
-

Séance du lundi 4 Février 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

6. M. L. MARCHLEWSKI m. t. Nowy dowód chemicznego pokrewieństwa barwika krwi i chlorofilu. (*Ein weiterer Beweis der chemischen Verwandtschaft des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs*). (Nouvelle preuve de la parenté chimique entre la matière colorante du sang et la chlorophylle), Mémoire présenté à la séance du 7 Janvier 1907.

Zu den zahlreichen Beweisen der chemischen Verwandtschaft des Chlorophylls und des Blutfarbstoffs kann ich heute einen neuen und, wie ich glaube, interessanten hinzufügen.

Die Muttersubstanz des Hämatoporphyrins, das Hämin, ist bekanntlich eine Eisenverbindung von sehr charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Das Eisen ist in demselben sehr stark gebunden, „maskiert“ und kann nur durch sehr energische Eingriffe abgetrennt werden, wobei das Hämatoporphyrin entsteht. Hämin steht dem Hämoglobin insofern sehr nahe, als es glatt bei dessen Hydrolyse abgespalten wird und den färbenden Komplex enthält. Bemühungen, das Hämin oder das aus demselben durch Alkalisierung entstehende Hämatin aus dem Hämatoporphyrin zu rekonstruieren, scheinen in der letzten Zeit von positiven Resultaten gekrönt worden zu sein. Laidlaw¹⁾ will auf einfachem Wege

¹⁾ Journal of Physiology, XXXI, 464 (1906).

zum Hämatin gelangt sein, während die interessante Abhandlung von J. Zaleski¹⁾ Andeutungen in derselben Richtung enthält. Letzterer Forscher erhielt aus dem Mesoporphyrin eine Eisenverbindung, die sich sehr ähnlich wie das Hämin verhielt und eine der Formel $C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$ entsprechende Zusammensetzung besaß. Diese neue Verbindung, von Zaleski hydrogenisiertes Hämin benannt, besitzt ein Spektrum, welches dem des eigentlichen Hämins sehr ähnlich ist. Es enthält dieselben Bänder, nur etwas mehr nach Violett hin verschoben. Durch Spaltung mit Bromwasserstoffsäure in essigsaurer Lösung liefert das hydrogenisierte Hämin Mesoporphyrin.

Die vollständige Übereinstimmung der Eigenschaften der beiden Blutfarbstoffporphyrine und des Phylloporphyrins, besonders auch in bezug auf die leichte Bildung von Metallverbindungen mit einigen zweiwertigen Metallen wie Zink, welche ganz analoge spektroskopische Eigenschaften besitzen, machte es sehr wahrscheinlich, daß das Phylloporphyrin auch eine dem Hämin ähnliche Eisenverbindung liefern wird. Ich habe mich in meiner Erwartung nicht getäuscht, es gelingt in der Tat leicht, aus dem Phylloporphyrin eine Verbindung zu erhalten, die in ihrem Verhalten dem Hämin täuschend ähnlich ist. Bei der Darstellung dieses „Phyllohämins“, wie ich die Substanz vorläufig bezeichnen will, verfuhr ich ganz analog wie Zaleski bei der Darstellung des hydrogenisierten Hämins, nur konnte ich nicht nach genau anzugebenden Mengenverhältnissen arbeiten, da ich vorläufig den Versuch nur in sehr geringem Maßstabe ausführen konnte.

Phylloporphyrin wird in warmem, mit Kochsalz gesättigtem Eisessig gelöst, wobei es sofort in salzsaures Salz übergeführt wird, und zu dieser Lösung, in 50%-iger Essigsäure gelöstes Mohrsches Salz zugesetzt und das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die ursprüngliche, schöne, kirschrote Lösung des Phylloporphyrinchlorhydrates verändert sich sofort, sie bekommt einen braunen Stich und dieser Farbumschlag wird immer deutlicher, bis endlich eine Lösung entsteht, deren Farbe von der des Hämins nicht zu unterscheiden ist; sie ist höchstens eine Nuance mehr rot. Sobald weiteres Erwärmen und Eisenzusatz auf die Farbe der Lösung ohne Einfluß bleibt, kann die Reaktion als beendet ange-

¹⁾ Z. f. physiol. Ch. 43, 11 (1904).

sehen werden. Die Untersuchung der Lösung im Spektroskop zeigt nun, daß bei der beschriebenen Reaktion Phylloporphyrin in einen Farbstoff umgewandelt wird, dessen spektroskopische Eigenschaften denen des Hämins durchaus gleichen, nur sind die Bänder, wie zu erwarten, mehr nach dem violetten Ende hin verschoben. Das Hämin besitzt in Chloroformlösungen, wie früher gezeigt wurde¹⁾ drei, nicht zwei Bänder, wie frühere Forscher angegeben hatten, deren Lage durch die folgenden Wellenlängen charakterisiert sind:

Band I; λ 655—630,
 „ II; λ 555—534,
 „ III; λ 524—497²⁾.

Ein ganz analoges Spektrum zeigt auch das Phyllohämin. Zur Isolierung desselben verfuhr ich, wie folgt. Die essigsäure, filtrierte Lösung wurde eingedampft und der trockne Rückstand mit anilin-haltigem Chloroform aufgenommen. Nach dem Filtrieren wurde mit Kochsalz gesättigter Eisessig zugesetzt und von neuem beinahe zur Trockne verdampft. Der jetzt erhaltene Rückstand wurde dann in essigsaurer Lösung, wie auch in Chloroform spektroskopisch untersucht.

Ich hoffe, das Studium des Phyllohämins und Phylloporphyrins wieder aufnehmen zu können, und beabsichtige vor allem, die analytische Seite des Problems zu berücksichtigen.

7. M. HUGO ZAPŁOWICZ m. c. **Krytyczny przegląd roślinności Galicyi. Część VIII. (*Revue critique de la flore de la Galicie. VIII. partie*).**

Dans cette partie de sa revue, l'auteur s'occupe des Betulaceae, Cupuliferae et Salicaceae et en détail du genre *Salix*; il y décrit une quantité de nouvelles formes hybrides et la suivante espèce nouvelle, qui est assez fréquente dans la région alpine du Tatra:

Salix Tatrorum m.

Fruticulus evidenter major, cum ramis erectis, rami in herbario asservati ad 20—30 et ad 40 cm longi, saepe amentis numerosis

¹⁾ Dieses Bull. 1904, 227.

²⁾ In konz. Lösungen bemerkt man noch ein viertes sehr schwaches Band auf der Na-Linie.

(in uno exemplo numero 18, in altero 26) praediti; amenta feminea cylindrica, deflorata ad 3 cm longa, circ. 0.7 cm lata, matura probabiliter ultra 3.5 cm longa, pedunculata, pedunculus in exemplis evolutis ad 1—1.3 cm longus, cum rachidi pubescens, foliolis 3—4, integris vel pauciserrulatis, ad 2 cm longis, instructus; ovaria anguste conica, tomentosa, matura pro parte saltem glabrescentia, postea longe pedicellata, pedicellus 1.5—2.5 mm longus et ultra, pubescens, stylus 0.5—0.7 mm longus, nunquam videtur fissus, stigmata plerumque 0.7 mm longa, patula, coalita, saepius bipartita; glandula partim brevis 0.5 mm longa quadrata, partim 0.8 mm longa, rectangularis; amentum masculum, pro parte dilapsum, circ. 1.5 cm longum, filamenta glabra, antherae flavae, glandula 0.8 mm longa; squamae 2.5—3 mm longae, 1—1.5 mm latae, oblongae vel ovatae, apice obtusae, acutiusculae, vel saepe manifeste bidentatae, quandoque erosulae, a pilis longis albis subvillosae vel dorso saepe plus minus glabrae, masculae et initio femineae flavido ferrugineae, postea femineae saepissime fuliginosae, apice nigricantes; folia oblongo lanceolata et lanceolata, supra medium latissima, 2.5—4.5 cm longa, 0.8—1.5 cm lata, acuta vel obtusa, plus minus a medio in petiolum sensim angustata, remote et minute glanduloso serrulata, basi et apice integra, vel saepe obsolete serrulata aut integra; folia novella glabra vel margine et subtus ad nervum intermedium pilis longiusculis deciduis vestita, nunquam sericea, adulta glabra, supra saturate viridia, nitida, subtus pallidius viridia; stipulae nullae; gemmae parvae, 2—3—4 mm longae, oblongae, obtusae, glabrae, rubicundae; ramuli castaneo rubiginosi, plerumque valde nitidi et torulosi, glabri; semina majuscula, 1.5 mm longa, cylindrica, clavulato incrassata, minute apiculata. Floret evidenter posterius quam *S. arbuscula*.

Kotula in sua Distributione plant. vascul. in mont. Tatr. speciem hanc *Salici phylicifoliae* L. (*S. bicolori* Ehrh.) subjunxit, a qua foliis angustioribus, concoloribus, minute serrulatis, vel partim integris, stipulis nullis etc. et statione alpina maxime differt. A proxima *S. arbuscula* ovariis angustioribus, longe pedicellatis, stigmatibus longioribus, squamis majoribus et valde diversis minus villosis et pro parte glabris, foliis semper in petiolum angustatis etc. optime distinguitur.

8. M. J. LAUB. O wtórych promieniach katodowych. (*Über sekundäre Kathodenstrahlen*). (*Sur les rayons cathodiques secondaires*). Mémoire présenté par M. A. Witkowski m. t.

1. Einleitung.

Eingehende Messungen über die Vorgänge, die mit dem Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein Metall verknüpft sind, haben zuerst Herr Starke ¹⁾, dann Herr Seitz ²⁾ und insbesondere die Herren Austin und Starke ³⁾ mitgeteilt. Nach den Untersuchungen von Austin und Starke findet folgendes statt: Fallen Kathodenstrahlen senkrecht auf ein zur Erde abgeleitetes Metallblech, so zeigt das Galvanometer, durch welches hindurch das Metall zur Erde geleitet ist, einen von der in den Strahlen transportierten Elektronenmenge herrührenden, negativen Strom an. Der Strom gibt aber nicht die gesamte Menge an, weil von dieser ein großer Teil, und zwar bei Platin etwa 70%, durch diffuse Reflexion verloren geht. Dreht man den Reflektor um eine in seiner Ebene liegende Achse, so nimmt der Strom immer mehr ab und geht schließlich mit wachsendem Inzidenzwinkel über Null zu positiven Werten über. Dieser positive Strom wächst immer mehr, je schiefere die Strahlen auffallen, und kann Werte erreichen, welche größer sind als der negative Strom bei normaler Inzidenz.

Die beiden Forscher konnten nachweisen, daß dieses eigentümliche Phänomen sich nur durch Emission sekundärer Kathodenstrahlen, welche durch das Auftreffen der primären hervorgerufen werden, erklären läßt. Es müssen also soviel sekundäre, negative Teilchen vom Körper ausgesandt werden, daß dadurch nicht nur die Ladung der absorbierten primären Strahlen kompensiert wird, sondern sogar eine positive Ladung zurückbleibt.

Diese sekundäre Strahlung, die um so größer ist, je schiefere die Inzidenz der auftreffenden Kathodenstrahlen, soll ferner nach Austin und Starke bei senkrechter Inzidenz verschwinden; es findet also in dem Falle eine reine diffuse Reflexion statt. Die Emission

¹⁾ H. Starke, Wied. Ann. 66, S. 49, 1898; Ann. d. Phys. 3, S. 75, 1900.

²⁾ W. Seitz, Ann. d. Phys. 6, S. 1, 1901.

³⁾ L. Austin u. H. Starke, Ann. d. Phys. 9, S. 271, 1902.

ist desto größer, je vollkommener die Politur, je größer die Dichte des Reflektormetalls ist; Platin ist das wirksamste Metall, während Aluminium gar keinen positiven Effekt zeigt. Die Emission nimmt mit der Geschwindigkeit der primären Kathodenstrahlen stark ab, ist aber unabhängig vom Gasdruck. Austin und Starke schließen ferner aus ihren Versuchen, daß die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen von derselben Größenordnung, wie diejenige der primären, sei.

Zu ganz anderen Ergebnissen, die den oben besprochenen widersprechen, kommt Lenard ¹⁾ in seinen Untersuchungen über sekundäre Kathodenstrahlen. Die Primärstrahlen waren lichtelektrisch erzeugt, und ihre Geschwindigkeit entsprach Spannungen zwischen 10 und 4000 Volt. Die Sekundärstrahlung ist bei den kleinsten untersuchten Spannungen, das ist unter 100 Volt, verschwindend klein, nimmt dann zu und erreicht ihr Maximum ungefähr bei 500 Volt. Die Intensität der sekundären Emission ist nach den Messungen von Herrn Lenard unabhängig vom Einfallswinkel der primären Strahlen, sowie von der Güte der Politur. Auch bei rauhen, senkrecht bestrahlten Oberflächen findet Lenard eine kräftige Emission, deren Intensität unter Umständen erheblich größer ist als die der Primärstrahlen. Am wirksamsten zeigte sich Aluminium. Die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen wurde immer sehr klein gefunden, sie entspricht z. B. bei Platin als Reflektormetall einer Beschleunigung von 10·8 Volt oder bei Kupfer einer solchen von 7 Volt; denn wurde der Reflektor auf +10·8 resp. +7 Volt geladen, so hörte die Sekundärstrahlung auf. Eine Reflexion der Primärstrahlen „mit unverminderter oder auch ganz bedeutend verminderter Geschwindigkeit“ wurde nicht bemerkt.

In letzter Zeit hat auf Anregung Prof. Lenards das gleiche Phänomen Herr Becker ²⁾ untersucht, der die Lenardschen Resultate teilweise bestätigt. Herr Becker findet, daß beim Auftreffen der Kathodenstrahlen auf ein Metall an der Oberfläche eine ziemlich starke Zurückwerfung der Strahlung stattfindet, die bei Gold 49—56% beträgt. Außerdem werden sekundäre, langsame Strahlen ausgelöst, deren Menge aber geringer ist, als die der sie erzeugen-

¹⁾ P. Lenard, Ann. d. Phys. 15, S. 485, 1904.

²⁾ August Becker, Ann. d. Phys. 17, S. 381, 1905.

den primären Strahlen. Ferner schließt auch Becker aus seinen Versuchen, daß die Größe der Sekundärstrahlung in keinem merklichen Zusammenhang mit der Richtung der Primärstrahlen steht; was die Abhängigkeit von der Natur der Substanz betrifft, erweist sich Aluminium am wenigsten wirksam.

In nachstehender, auf Anregung Herrn Prof. Wien unternommener Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, einen Beitrag zur Klärung der oben skizzierten Verhältnisse zu liefern.

2. Methode der Untersuchung.

Fallen Kathodenstrahlen auf einen Körper und ist φ die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Körper, i die in der Sekunde dem Körper durch die Kathodenstrahlen zugeführte Elektrizitätsmenge, alles in absolutem, elektromagnetischem Maße, so wird bekanntlich der Körper in der Sekunde von einer Energiemenge $i \varphi$ Erg getroffen. Der Körper sei durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitet und werde in der Sekunde von N_p Elektronen getroffen. Es werde zuerst die Annahme gemacht, daß die Elektronen ihre ganze Ladung und ihre ganze Energie an den getroffenen Körper abgeben. Ist dann v_p die Geschwindigkeit der Elektronen in Zentimetern pro Sekunde, m ihre Masse in Gramm, so wird dem Körper pro Sekunde die Wärmemenge:

$$Q = \frac{1}{2} N_p m v_p^2 \quad (\text{Erg}) \quad (1)$$

zugeführt. Die Intensität des durch das Galvanometer fließenden Kathodenstromes ist:

$$i = N_p \varepsilon, \quad (2)$$

wo ε die Ladung des Elektrons bedeutet. Ist anderseits φ die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Körper, so ist:

$$\varepsilon \varphi = \frac{1}{2} m v_p^2; \quad (3)$$

daher

$$Q = N_p \varepsilon \varphi = i \varphi,$$

oder

$$\frac{i \varphi}{Q} = 1. \quad (4)$$

Werden aber beim Auftreffen von N_p Elektronen mit der Geschwindigkeit v_p , die wir primär nennen wollen, N_r Elektronen, deren Geschwindigkeit v_r sein möge, zurückgeworfen, werden ferner außerdem beim Auftreffen der primären Kathodenstrahlen vom Körper N_s neue „sekundäre“ Elektronen mit der Anfangsgeschwindigkeit v_s ausgelöst, wobei die Größen v_p , v_r , v_s voneinander verschieden sind, dann werden die obigen Gleichungen, wenn die Energie der sekundären Strahlen nicht aus dem Körper selbst stammt, offenbar folgende Gestalt annehmen:

$$(1a) \quad Q = \frac{1}{2} m \{ N_p v_p^2 - N_r v_r^2 - N_s v_s^2 \}$$

$$(2a) \quad i = e \{ N_p - (N_r + N_s) \}$$

$$(3a) \quad e \varphi = \frac{1}{2} m v_p^2$$

$$(4a) \quad \frac{i \varphi}{Q} = \frac{v_p^2 \{ N_p - (N_r + N_s) \}}{N_p v_p^2 - N_r v_r^2 - N_s v_s^2}.$$

Die Gleichung (4a) kann ≥ 1 sein, sie wird nur dann gleich 1 werden, wenn

$$1) \quad v_r = v_p,$$

und gleichzeitig

$$2) \quad v_s = v_p \quad \text{ist.}$$

Es sollen in der vorliegenden Arbeit diese Beziehungen bei verschiedenen Metallen, verschiedenen Spannungen und verschiedenem Inzidenzwinkeln der primären Kathodenstrahlen untersucht und daraus Schlüsse über die Vorgänge bei der sekundären Kathodenstrahlung gezogen werden.

3. Die Versuchsanordnung.

Bei der Ausführung der Versuche wurde folgender, auf der nächsten Seite abgebildeter Apparat gebraucht: Fig. 1.

In die 15 cm lange, 2 cm weite Röhre R ist die schwach konkave, aus Aluminium angefertigte Kathode K eingeschmolzen. Als Anode dient das leichtverschiebbare Doppeldiaphragma D , ein 5 cm langer und in die Röhre R genau passender Messingzylinder, dessen vordere, der Kathode zugewandte Fläche auch aus Aluminium an-

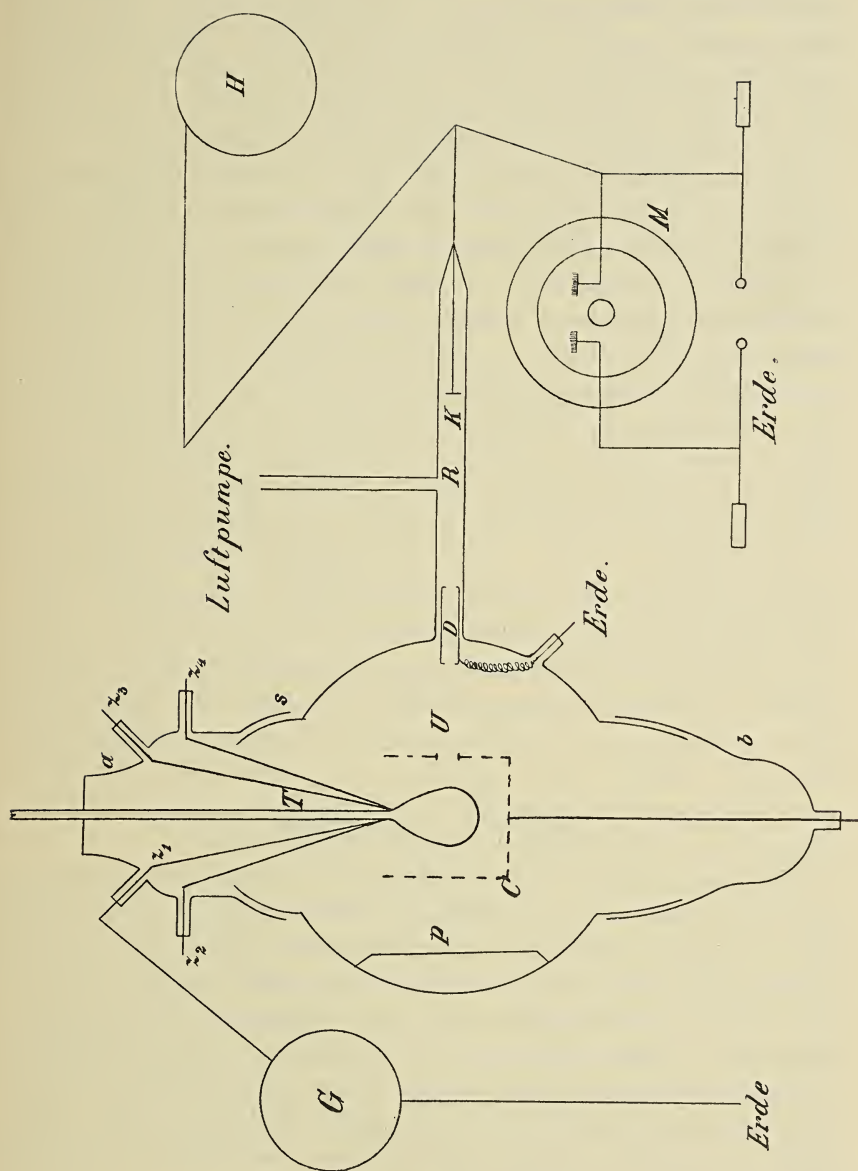


Fig. 1.

gefertigt ist. Das Doppeldiaphragma D , dessen kreisrunde Öffnungen einen Durchmesser von 3 mm haben, ist zur Erde abgeleitet, wodurch der Entladungsraum von dem Reflektorraum ganz abgesperrt ist. Die aus dem Diaphragma austretenden Kathodenstrahlen sind nahezu parallel, denn der Durchmesser des Flecks, der von ihnen an dem im folgenden beschriebenen Reflektor erzeugt wird, ist nur wenig größer als die Öffnungen des Diaphragmas.

An das Rohr R schließt sich das 8 cm weite, kugelförmige Gefäß U an. In das Glasrohr a des leicht drehbaren Schliffes s ist das Thermometer T eingekittet, welches zugleich als Reflektor und zur Messung der von den auftreffenden Kathodenstrahlen erzeugten Wärmemenge dient. Das Thermometergefäß hat einen Durchmesser von 1.5 cm und ist möglichst flach gemacht; die Thermometerkapillare besitzt einen Durchmesser von $\frac{1}{10}$ mm und ist 40 cm lang. Eine Seite des Thermometergefäßes wurde sorgfältigst platinisiert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Platinschicht verhältnismäßig dick aufgelegt wird, so daß sicherlich keine Strahlen hindurchdringen konnten. An den Rand der platinisierten Seite sind 4 Platindrähte, je zwei zusammen, angelötet. Das Anlöten der Drähte gestaltete sich ziemlich schwierig. Das Thermometer wurde mit Toluol im Vakuum gefüllt, indem es in ein mit Toluol gefülltes und mit der Wasserstrahlpumpe verbundenes Rohr gebracht wurde. Es mußte wiederholt evakuiert werden; die letzten Luftblasen wurden durch vorsichtiges Erhitzen unter gleichzeitiger Evakuierung vertrieben. Die Kapillare ist mit Hilfe der Teilmaschine mit Millimeter-Skala versehen. Der Abstand zwischen dem Diaphragma und dem Reflektor beträgt ungefähr 5 cm.

Um den Reflektor vor irgendwelchen Störungen zu schützen, ist er von einem aus engmaschigem Drahtnetz angefertigten Zylinder C umgeben; dieser hat eine kreisrunde Öffnung von 1 cm Durchmesser, durch welche die Kathodenstrahlen auf das Thermometer fallen. Der Zylinder ist in den drehbaren Schliff b eingekittet und zur Erde abgeleitet. Der Abstand zwischen dem Reflektor und den Wänden des erdabgeleiteten Schutzzylinders beträgt 3 cm; eine Störung infolge der doppelten Reflexion kommt daher nicht in Betracht ¹⁾. An die Hinterwand des Gefäßes U ist der Fluoreszenzschirm P angebracht.

¹⁾ H. Starke, Ann. d. Phys. 3, S. 86, 1900.

Die ganze Versuchsanordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Zur Erzeugung des Stromes diente die Influenzmaschine *M* mit zwei beweglichen Platten, welche von einem Motor mit konstanter Tourenzahl getrieben wurde und sehr konstanten Strom lieferte. Vom negativen Pol führt eine in Glasrohr mit Paraffin eingeschmolzene Leitung zur Kathode *K*, während der andere Pol der Maschine zur Erde abgeleitet ist. Von der Kathode geht eine ähnliche Leitung zum statischen Voltmeter *H* von Siemens & Halske, welches zur Messung des Kathodenpotentials gebraucht wurde. Nach dem Durchgang durch das geerdete Diaphragma *D* fallen die Strahlen auf den Reflektor *T*. Die Intensität der auf das Thermometer fallenden Strahlen wird gemessen, indem es mittels des Drahtes *Z*, durch ein Galvanometer von Hartmann & Braun von der Empfindlichkeit $5.44 \cdot 10^{-10}$ Amp/mm (Skalenabstand 1.9 m) zur Erde abgeleitet ist. Bei den Messungen wurde ein Nebenschluß von 1000 Ohm gebraucht. Der Draht zum Galvanometer war durch ein abgeleitetes Messingrohr gezogen; Galvanometer und Rheostatenkasten standen bei den ersten Versuchen in Drahtnetzbehältern. Letztere Vorsicht erwies sich als nicht notwendig.

Die verschiedenen Inzidenzwinkel konnten an der Kreisteilung, die an *a* angebracht war, abgelesen werden. Die Evakuation besorgte zuerst die Ölpumpe, während gleichzeitig kräftige Entladungen durch die Röhre gesandt wurden, dann wurde mit der Quecksilberpumpe nachgepumpt.

4. Ausführung der Versuche.

Nachdem das Thermometer platinirt war, wurde es mit Wiener Kalk, dann auf Leder poliert. Vor dem Gebrauch wurde es mit Alkohol und Lederlappen peinlichst gesäubert. Jedoch erwies sich die Politur ohne Einfluß auf die Resultate. Das Thermometer wurde so eingestellt, daß möglichst das ganze Kathodenbündel auf den Platinspiegel nicht nur bei senkrechter Inzidenz, sondern auch bei schieferem Einfallswinkel falle. Drehte man den Schliff *a* (bis 88°), so sah man, wie der vom Strahlenbündel am Platinspiegel erzeugte Fleck sich mitbewegte, immer auf der Reflektorfläche bleibend. Außerdem war am Schirm *P* gar keine Fluoreszenz zu bemerken, was auch als Kontrolle dafür diente, daß das ganze Bündel auf den Reflektor fiel.

Der erste Versuch wurde immer bei senkrechter Inzidenz der Primärstrahlen ausgeführt. Das Thermometer wurde $1\frac{1}{2}$ Minuten der Bestrahlung ausgesetzt. Es wurde zuerst der Ausschlag am Galvanometer und Siemens'schen Voltmeter und darnach sofort die Temperatur am Thermometer abgelesen; dann wurde noch rasch kontrolliert, ob die Spannung und Stromintensität konstant geblieben waren. Mit Hilfe einer Lupe konnte man leicht $\frac{1}{10}$ Teilstrich der Thermometerskala ablesen. Hierauf wurde die Aichung des Thermometers vorgenommen, indem durch das Platin ein Strom von bestimmter Spannung und Stromstärke hindurchgeleitet wurde, wobei die Spannung mit einem Kugelpolvoltmeter von Franke in Hannover und die Stromstärke mit einem Hitzdrahtinstrument gemessen wurde.

Die durch Kapillaren gezogenen Drähte Z_2 , Z_4 standen ununterbrochen mit dem Franke'schen Voltmeter, der Draht Z_3 durch das Amperemeter mit dem Pol eines Akkumulators in Verbindung; man brauchte nur den Draht Z_1 vom Galvanometer abzunehmen und mit dem zweiten Pol des Akkumulators zu verbinden, um die Aichung auszuführen. Ist nun die Intensität des durch das Thermometer geleiteten Stromes gleich I Ampère, ist ferner die Spannungsdifferenz zwischen den Drähten Z_2 und Z_4 gleich Φ Volt, so beträgt die dem Thermometer zugeführte Wärme $I\Phi = Q$ Watt. Wird der Faden in der Kapillare um n Skalenteile verlängert, dann kommen auf einen Teil $\frac{Q}{n}$ Watt. Eine Intensität von 0.3 Watt genügte, um eine Temperaturerhöhung von 150 Skalenteilen zu erhalten. Die Erhöhung um einen Skalenteil war daher äquivalent mit $2.0 \cdot 10^{-3}$ Watt.

Hierauf wurden wieder Kathodenstromintensität und Wärmemenge bei derselben Spannung, aber bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen.

Durch stetiges Evakuieren wurde die Spannung allmählich erhöht; bei jeder Spannung wurden dieselben Messungen ausgeführt. Die Aichung des Thermometers wurde bei verschiedenen Spannungen von Zeit zu Zeit wiederholt.

Das statische Voltmeter von Siemens & Halske wurde mit dem absoluten Schutzring-Elektrometer geaicht. Die bewegliche Platte hing an einem Arm einer Wage; ihre weitere Annäherung an die darunter stehende, isolierte und geladene Platte wurde durch einen

Anschlag über die Wagschale, die am anderen Arm hing, verhindert; der Anschlag bestand in einer feinen, durch eine Schraube beweglich angebrachten Spitze. Im ausbalancierten Zustande mußte auf der einen Seite der Wage die Ebene der beweglichen Platte mit der Ebene des Schutzrings zusammenfallen, auf der anderen Seite die Anschlagsspitze eben ohne Druck die Wagschale berühren. Das statische Voltmeter war mit dem absoluten Elektrometer durch eine Vakuumröhre verbunden. Nach Belastung der Wagschale wurde die isolierte Platte auf ein höheres Potential als das zu messende geladen und die Arretierung losgelassen. Infolge der Druckzunahme in der Vakuumröhre sank das Potential allmählich; in dem Augenblicke, in welchem die Gewichte auf der Wagschale die Wage aus dem Gleichgewicht brachten, wurden die Ausschläge an beiden nebeneinander stehenden Elektrometern abgelesen.

Der Abstand der Platten wurde mit Hilfe planparalleler Glasplatten, die zwischen den Platten verschoben wurden, festgelegt. Die Abmessungen des Schutzringeletrometers waren folgende:

Innerer Radius des Schutzrings	$= r_1 = 6.169 \text{ cm}$
Radius der beweglichen Platte	$= r_2 = 6.043 \text{ „}$
Breite der Fuge zwischen Schutzring und beweglicher Platte	$= b = 0.126 \text{ „}$
Abstand der Platten	$= a = 0.415 \text{ „}$

5. Messungen.

Die Versuche wurden bei den verschiedenen Metallen im Gebiete von 3000 bis 15000 Volt ausgeführt. Es wurden immer zwei Messungsreihen gemacht und dann noch einzelne Werte bei verschiedenen Spannungen kontrolliert. Die Werte stimmten sehr gut miteinander. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten; i ist die in Ampère gemessene Kathodenstromstärke, φ das Kathodenpotential in Volt, Q die von den Kathodenstrahlen im Reflektor entwickelte Wärmemenge in Watt. Die folgenden Tabellen beziehen sich alle auf senkrechte Inzidenz der Primärstrahlen.

TABELLE I.

Platin.

φ	$i. 10^7 \text{ Amp.}$	$Q. 10^3 \text{ Watt}$	$\frac{i. \varphi}{Q}$
3520	17.2	7.2	0.85
4100	18.8	9.0	0.86
4710	19.1	10.4	0.87
5850	25.7	17.0	0.88
6240	28.8	20.2	0.89
6980	31.2	24.2	0.90
7600	34.4	28.8	0.92
8850	37.4	36.0	0.94
9500	41.1	41.6	0.95
10200	42.5	45.6	0.96
10600	45.2	50.0	0.97
11080	49.0	56.0	0.97
11600	53.5	63.9	0.97
12200	54.3	68.4	0.97
12700	53.8	70.4	0.97
14260	46.3	68.0	0.97

TABELLE II.

Gold.

Um einen Goldspiegel als Reflektor zu erhalten, wurde das plattinierte Thermometer galvanisch mit Gold bedeckt.

φ	$i. 10^7 \text{ Amp.}$	$Q. 10^3 \text{ Watt}$	$\frac{i. \varphi}{Q}$
3500	17.3	7.2	0.85
4000	19.1	8.9	0.86
4710	19.4	10.4	0.87
5800	25.9	17.0	0.88
6180	29.1	20.2	0.89
6950	32.0	24.8	0.90
7600	35.0	29.8	0.91
8820	37.9	36.2	0.92
9540	42.2	41.8	0.94
10300	44.6	48.2	0.95
11000	49.5	56.0	0.97
12520	54.5	70.3	0.97
13910	55.0	78.8	0.97
14500	44.1	65.8	0.97

TABELLE III.

Silber.

Der Silberreflektor wurde galvanisch hergestellt.

φ	$i. 10^7 \text{ Amp.}$	$Q. 10^3 \text{ Watt}$	$\frac{i. \varphi}{Q}$
3480	20.5	8.4	0.85
4200	22.9	11.0	0.86
4820	26.4	13.3	0.88
5720	31.2	18.8	0.89
6420	33.0	23.5	0.90
7000	37.5	28.5	0.92
8100	41.0	35.3	0.94
9450	47.5	46.7	0.96
10280	50.3	53.2	0.97
12200	56.5	71.0	0.97
13200	59.2	81.5	0.97
13900	62.0	88.8	0.97
14640	40.2	60.6	0.97

TABELLE IV.

Kupfer.

Um einen Kupferspiegel zu erhalten, wurde das versilberte Thermometer elektrolytisch mit Kupfer bedeckt.

φ	$i. 10^7 \text{ Amp.}$	$Q. 10^3 \text{ Watt}$	$\frac{i. \varphi}{Q}$
3500	28.3	11.4	0.86
4250	30.2	14.6	0.87
4820	32.9	18.0	0.88
5640	37.4	23.6	0.89
6200	39.1	24.4	0.91
7420	45.0	35.7	0.93
8880	49.3	46.4	0.94
9300	52.2	50.4	0.96
10000	58.0	58.8	0.98
11520	59.0	69.2	0.98
12500	59.4	75.6	0.98
14000	52.8	75.4	0.98
14520	38.4	55.7	0.98

TABELLE V.

Nickel.

Auch der Nickelreflektor wurde galvanisch hergestellt.

φ	$i. 10^7 \text{ Amp.}$	$Q. 10^3 \text{ Watt}$	$\frac{i. \varphi}{Q}$
3200	25.2	9.3	0.86
4250	29.1	14.2	0.87
4760	30.8	16.6	0.88
5620	35.4	22.1	0.90
6180	35.6	23.0	0.91
7510	42.4	34.2	0.93
8800	46.5	43.5	0.94
9260	51.2	49.3	0.96
10100	55.4	57.0	0.98
11540	56.6	66.6	0.98
13100	57.8	77.2	0.98
14000	49.9	69.2	0.98
14720	33.4	50.1	0.98

TABELLE VI.

Aluminium.

Um die Erscheinungen bei Aluminium zu untersuchen, wurde auf das Thermometergefäß ein Aluminiumblatt aufgepreßt.

φ	$i. 10^7 \text{ Amp.}$	$Q. 10^3 \text{ Watt}$	$\frac{i. \varphi}{Q}$
3200	15.4	18.3	0.88
4280	53.9	25.9	0.89
4800	60.0	31.6	0.91
5580	70.1	43.0	0.93
6320	76.2	50.6	0.95
7000	79.4	58.3	0.96
8560	89.3	78.0	0.98
9000	92.4	84.0	0.99
10500	93.0	98.6	0.99
11640	101.2	115.4	0.99
12600	102.6	130.5	0.99
14560	56.5	83.0	0.99

TABELLE VII.

Wismut.

Der Wismutreflektor wurde durch wiederholte, stundenlange Zerstäubung einer Wismutkathode hergestellt. Der auf diese Weise erhaltene Metallbelag war ziemlich gleichförmig auf der Oberfläche des Thermometergefäßes verteilt.

φ	$i \cdot 10^7$ Amp.	$Q \cdot 10^3$ Watt	$\frac{i \cdot \varphi}{Q}$
3400	21.2	8.4	0.85
4220	23.0	11.1	0.86
4990	27.4	14.1	0.88
5720	31.4	18.9	0.89
6540	34.5	24.7	0.91
7110	37.8	29.2	0.92
8100	41.2	35.4	0.94
9520	48.2	47.7	0.96
10300	50.4	53.2	0.97
12150	56.6	70.8	0.97
13220	59.0	81.4	0.97
13800	61.2	87.0	0.97
14420	41.3	61.3	0.97

6. Abhängigkeit vom Inzidenzwinkel der Kathodenstrahlen.

Die Versuche wurden bei allen Metallen, bei verschiedenen Spannungen, auch bei verschiedenen Einfallswinkeln der Kathodenstrahlen ausgeführt. Der größte Inzidenzwinkel betrug 88° , wobei noch das ganze Strahlenbündel von der Reflektorfläche aufgefangen wurde. Es zeigte sich, daß die Wärmemenge bei allen Metallen und bei allen Spannungen vom Einfallswinkel unabhängig war. Der Thermometerfaden zeigte nämlich bei schiefen Einfallswinkeln dieselbe Erhöhung wie bei senkrechter Inzidenz. In den folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengefaßt; φ_{Pt} bedeutet die Kathodenspannung bei Platin, φ_{Au} bei Gold, φ_{Ag} bei Silber, φ_{Bi} bei Wismut, φ_{Ni} bei Nickel, φ_{Cu} bei Kupfer, φ_{Al} bei Aluminium als Reflektor; i mit den entsprechenden Indices bedeutet die bei den entsprechenden Metallen als Reflektoren gemessene Kathodenstromstärke. Die entwickelte Wärmemenge Q ist vom Inzidenzwinkel unabhängig, sie bleibt dieselbe wie bei senkrechter Inzidenz der entsprechenden Spannung und des entsprechenden Metalles.

TABELLE VIII.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{pi} = 3520$	$\varphi_{Au} = 3500$	$\varphi_{Ag} = 3480$	$\varphi_{Bi} = 3400$	$\varphi_{Ni} = 3200$	$\varphi_{Cu} = 3500$	$\varphi_{Al} = 3200$
	$i_{pi}, 10^7 \text{ Amp.}$	$i_{Au}, 10^7 \text{ Amp.}$	$i_{Ag}, 10^7 \text{ Amp.}$	$i_{Bi}, 10^7 \text{ Amp.}$	$i_{Ni}, 10^7 \text{ Amp.}$	$i_{Cu}, 10^7 \text{ Amp.}$	$i_{Al}, 10^7 \text{ Amp.}$
0°	-17.2	-17.3	-20.5	-21.2	-25.2	-28.3	-50.4
20°	-16.0	-16.5	-20.0	-20.8	-24.8	-27.9	-50.2
40°	-1.3	-3.2	-5.4	-5.9	-18.1	-20.4	-45.8
50°	-0.1	-0.8	-1.3	-1.4	-16.0	-18.6	-42.5
55°	0	0	-0.9	-3.4	-8.7	-9.4	-35.4
60°	+0.9	+0.7	0	0	-4.2	-5.1	-34.0
65°	+4.2	+2.1	+0.4	+0.4	0	0	-27.5
70°	+10.1	+4.8	+1.9	+1.4	+0.6	+0.5	-20.2
75°	+14.9	+8.2	+2.4	+2.0	+1.5	+1.3	-18.5
80°	+20.5	+15.5	+15.6	+14.0	+13.2	+15.1	-17.2
88°	+50.6	+50.4	+45.6	+45.5	+32.5	+29.5	-16.0

TABELLE IX.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{pi} = 4710$	$\varphi_{Au} = 4710$	$\varphi_{Ag} = 4820$	$\varphi_{Bi} = 4900$	$\varphi_{Ni} = 4760$	$\varphi_{Cu} = 4820$	$\varphi_{Al} = 4800$
	$i, 10^7 \text{ Amp.}$	$i, 10^7 \text{ Amp.}$	$i, 10^7 \text{ Amp.}$	$i, 10^7 \text{ Amp.}$	$i, 10^7 \text{ Amp.}$	$i, 10^7 \text{ Amp.}$	$i, 10^7 \text{ Amp.}$
0°	-19.2	-19.4	-26.4	-27.4	-30.8	-32.9	-60.0
40°	-4.4	-6.2	-15.9	-12.4	-23.4	-26.6	-59.0
50°	-0.8	-1.1	-8.4	-7.5	-19.5	-24.6	-58.1
55°	0	0	-1.2	1.8	-16.4	-19.5	-50.2
60°	+5.4	+3.5	0	0	-9.4	-13.9	-45.4
65°	+7.2	+5.0	+1.0	+0.6	0	0	-40.0
70°	+12.0	+10.3	+8.9	+7.5	+7.2	+6.1	-35.4
80°	+44.5	+35.3	+32.5	+34.2	+22.9	+19.3	-34.5

TABELLE X.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{Pt}=6980$	$\varphi_{Au}=6950$	$\varphi_{Ag}=7000$	$\varphi_{Bi}=7110$	$\varphi_{Ni}=7510$	$\varphi_{Cu}=7420$	$\varphi_{Al}=7000$
	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.
0°	-31.2	-32.0	-37.5	-37.8	-42.4	-45.0	-79.6
40°	-16.4	-17.5	-24.2	-25.2	-31.9	-32.4	-78.5
50°	-3.5	-4.2	-10.3	-10.8	-22.5	-27.9	-75.3
60°	0	0	-2.1	-1.5	-8.9	-8.0	-70.8
65°	+2.9	+1.5	0	0	-2.5	-3.6	-67.7
70°	+4.9	+3.9	+1.4	+3.4	0	0	-66.5
75°	+6.3	+5.5	+3.6	+6.8	+0.4	+1.2	-65.9
80°	+18.6	+19.3	+10.3	+15.6	+5.3	+6.8	-62.3
88°	+30.1	+31.2	+25.9	+24.2	+9.4	+9.3	-59.4

TABELLE XI.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{Pt}=8850$	$\varphi_{Au}=8820$	$\varphi_{Ag}=8100$	$\varphi_{Bi}=8100$	$\varphi_{Ni}=8800$	$\varphi_{Cu}=8880$	$\varphi_{Al}=8560$
	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.
0°	-37.4	-37.9	-41.0	-41.2	-46.5	-49.3	-89.3
40°	-24.2	-30.9	-37.5	-37.0	-42.4	-48.0	-88.6
50°	-12.1	-18.5	-30.6	-28.5	-38.5	-46.3	-88.0
60°	-2.1	-9.6	-21.5	-19.6	-24.2	-25.3	-84.3
65°	0	-4.3	-12.6	-10.6	-12.6	-12.5	-80.5
70°	+2.2	0	-1.5	-2.5	-4.3	-8.6	-76.9
75°	+3.6	+1.4	0	0	0	0	-72.7
80°	+4.5	+2.1	+1.2	+3.5	+1.2	+0.9	-68.9
88°	+20.5	+16.3	+12.3	+18.6	+2.5	+1.8	-62.5

TABELLE XII.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{ri} = 10200$	$\varphi_{Au} = 10300$	$\varphi_{A\theta} = 10280$	$\varphi_{Bi} = 10300$	$\varphi_{Ni} = 10100$	$\varphi_{Ca} = 10000$	$\varphi_{Ai} = 10500$
	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.
0°	-42.5	-44.6	-50.3	-50.4	-55.4	-58.0	-93.0
40°	-27.3	-32.2	-40.1	-39.3	-53.6	-56.0	-92.5
50°	-18.1	-24.6	-37.8	-35.4	-50.5	-54.2	-91.6
60°	-9.5	-18.4	-30.4	-28.7	-42.3	-46.3	-87.6
70°	0	-8.1	-14.5	-12.4	-16.9	-20.2	-85.2
75°	1.3	0	-1.5	-1.6	-15.2	-17.1	-80.1
80°	2.6	1.1	0	0	-10.5	-10.5	-78.5
88°	9.1	5.2	0.2	0.4	-9.8	-9.3	-73.3

TABELLE XIII.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{ri} = 12800$	$\varphi_{Au} = 11000$	$\varphi_{A\theta} = 12000$	$\varphi_{Bi} = 12150$	$\varphi_{Ni} = 11540$	$\varphi_{Ca} = 11520$	$\varphi_{Ai} = 11640$
	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.
0°	-49.4	-49.5	-54.5	-56.0	-56.6	-59.0	-101.2
40°	-38.4	-42.3	-50.1	-49.4	-54.1	-56.4	-101.0
50°	-29.5	-35.3	-48.2	-45.3	-49.4	-55.0	-100.2
60°	-18.4	-30.6	-42.9	-39.6	-44.6	-48.8	-97.6
70°	-5.5	-14.5	-36.8	-34.4	-30.4	-30.6	-94.5
75°	0	-8.4	-29.9	-24.6	-22.9	-28.1	-92.3
80°	1.1	-0.2	-14.5	-18.5	-19.1	-19.9	-90.8
85°	2.8	0	-9.6	-9.5	-17.2	-18.4	-88.6
88°	3.0	1.1	6.6	7.0	-16.5	-16.0	-85.4

TABELLE XIV.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{Pt}=12400$	$\varphi_{Au}=12520$	$\varphi_{Ag}=12700$	$\varphi_{Bi}=12720$	$\varphi_{Ni}=12540$	$\varphi_{Cu}=12500$	$\varphi_{Al}=12600$
	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.
0°	— 54·8	— 54·9	— 56·5	— 57·2	— 58·4	— 59·4	— 102·6
40°	— 43·1	— 47·1	— 54·6	— 53·5	— 57·0	— 57·2	— 101·0
50°	— 39·1	— 42·3	— 50·5	— 48·6	— 54·3	— 56·1	— 100·5
60°	— 28·6	— 30·4	— 45·8	— 43·6	— 50·3	— 52·3	— 97·6
70°	— 16·4	— 19·1	— 40·9	— 38·5	— 45·8	— 44·8	— 95·5
80°	— 9·5	— 14·1	— 36·3	— 35·2	— 38·6	— 39·9	— 94·5
85°	— 6·5	— 9·5	— 32·2	— 30·3	— 36·4	— 38·6	— 90·9
88°	— 6·0	— 9·2	— 22·4	— 21·6	— 35·5	— 36·2	— 87·4

TABELLE XV.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{Pt}=13950$	$\varphi_{Au}=13910$	$\varphi_{Ag}=13900$	$\varphi_{Bi}=13800$	$\varphi_{Ni}=14000$	$\varphi_{Cu}=14000$	$\varphi_{Al}=14000$
	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.
0°	— 54·6	— 55·0	— 62·0	— 61·2	— 49·9	— 52·8	— 84·5
40°	— 51·5	— 53·4	— 56·5	— 54·5	— 47·5	— 59·2	— 83·1
50°	— 49·1	— 50·6	— 55·4	— 53·6	— 45·2	— 46·8	— 82·4
60°	— 47·2	— 48·5	— 55·0	— 52·3	— 41·5	— 42·5	— 78·5
70°	— 44·5	— 45·9	— 52·4	— 50·8	— 39·8	— 42·0	— 76·5
80°	— 35·1	— 35·6	— 48·4	— 47·6	— 37·9	— 41·1	— 74·6
85°	— 30·6	— 32·5	— 40·9	— 39·1	— 36·8	— 39·2	— 72·9
88°	— 26·5	— 27·8	— 35·8	— 36·0	— 35·5	— 38·1	— 70·2

TABELLE XVI.

Inzidenz- winkel	$\varphi_{\rho_i} = 14260$	$\varphi_{\mu_i} = 14500$	$\varphi_{\rho_i} = 14640$	$\varphi_{\rho_i} = 14420$	$\varphi_{\rho_i} = 14720$	$\varphi_{\rho_i} = 14520$	$\varphi_{\mu_i} = 14560$
	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.	$i \cdot 10^7$ Amp.
0°	— 46.3	— 44.1	— 40.2	— 41.3	— 33.4	— 38.4	— 56.5
40°	— 44.5	— 43.1	— 39.0	— 40.2	— 32.5	— 37.6	— 56.0
50°	— 40.4	— 39.6	— 37.5	— 38.4	— 30.1	— 35.1	— 55.0
60°	— 39.0	— 38.2	— 36.5	— 36.9	— 29.0	— 34.2	— 59.3
70°	— 36.9	— 34.4	— 34.4	— 35.1	— 27.5	— 31.9	— 48.8
80°	— 30.0	— 28.9	— 29.3	— 30.4	— 26.6	— 29.2	— 47.2
85°	— 28.4	— 26.3	— 25.4	— 27.5	— 25.9	— 28.5	— 46.5
88°	— 25.3	— 23.5	— 22.4	— 24.6	— 25.0	— 27.9	— 45.9

7. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1) Betrachtet man zuerst die Tabellen VIII—XVI, so sieht man, daß der Strom am Reflektor bei allen untersuchten Metallen mit der Zunahme des Inzidenzwinkels der auftreffenden Kathodenstrahlen stark abnimmt, daß er ferner bei allen Metallen mit Ausnahme von Aluminium bei einem gewissen Winkel Null wird und dann positive Werte annimmt, die sogar größer als die entsprechenden Werte bei senkrechter Inzidenz sein können. Es findet also in der Tat neben dem gewöhnlichen Reflexionsgang noch eine sekundäre Emission von Elektronen am Reflektor statt, die um so größer wird, je schiefer der Inzidenzwinkel der primären Strahlen ist. Die sekundäre Kathodenstrahlenmenge ist daher eine Funktion des Einfallswinkels der primären Kathodenstrahlen.

2) Man sieht ferner, daß bei allen untersuchten Metallen die Menge der sekundär emittierten Elektronen in beträchtlichem Maße von der Spannungsdifferenz zwischen der Kathode und dem Reflektor abhängt. Während z. B. bei „3520 Volt“ Primärstrahlen, wenn Platin als Reflektor benutzt wird, die Differenz zwischen dem Kathodenstrom bei senkrechter Inzidenz und derjenigen bei 88° $67.8 \cdot 10^7$ Amp. ausmacht, beträgt die entsprechende Differenz bei „13950 Volt“ Strahlen nur $28.1 \cdot 10^7$ Amp. Mit der Zunahme der Geschwindigkeit der Primärstrahlen nimmt die Emission von sekundären Kathodenstrahlen ab.

3) Was die Abhängigkeit der sekundären Strahlung von der Natur des Reflektormaterials betrifft, kann man die untersuchten Metalle in drei Gruppen einteilen; zur ersten gehören: Platin, Gold, Silber, Wismut, zur zweiten: Nickel, Kupfer, zur dritten: Aluminium. Die erste Gruppe zeigt den größten positiven Effekt, während bei Aluminium der Reflektorstrom nie positiv oder Null wird. Obwohl der positive Strom bei Platin und Gold eher und stärker eintritt als bei Silber und Wismut, muß man doch die vier Metalle zur selben Gruppe in bezug auf ihr Verhalten bei der sekundären Emission rechnen; bei Platin und Gold ist nämlich der negative Strom bei senkrechter Inzidenz wegen der größeren Reflexion schwächer als bei Silber und Wismut. Bildet man aber die entsprechenden Differenzen zwischen den Reflektorströmen bei senkrechten Inzidenzwinkeln und denjenigen bei 88° , so sieht man,

daß die bei Platin, Gold, Silber und Wismut keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Aus dem Verhalten der untersuchten Metalle kann man schließen, daß je größer die Dichte des Reflektormetalls ist, die Wirkung der sekundären Emission desto stärker zum Ausdruck gelangt.

4) Aus den Tabellen VIII bis XVI ersieht man, daß infolge der Emission von sekundären Kathodenstrahlen der negative Strom am Reflektor mit wachsendem Einfallswinkel abnimmt und unter Umständen über Null zu positiven Größen übergeht, die sogar dreimal so groß sind als die entsprechenden Werte des negativen Stromes bei senkrechter Inzidenz. Wäre die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen von derselben Größenordnung, wie die der primären, so müßte Q bei dem Winkel, bei welchem der Reflektor stromlos ist, gleich Null sein, dagegen bei dem Winkel, bei welchem der Reflektorstrom große positive Werte annimmt, müßte sogar Q negativ werden, d. h. das Thermometer müßte sinken. Unter allen Umständen müßte sich Q mit dem Inzidenzwinkel ändern, wenn die Geschwindigkeit der sekundären und der primären Strahlen von derselben Größenordnung wäre. Da aber Q bei allen Winkeln unverändert bleibt, so muß man notwendig schließen, daß die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen sehr gering ist, wenn die Energie der Sekundärstrahlen nicht aus der inneren Energie der Metalle stammt. Nach den Messungen von Füchtbauer¹⁾ ist aber die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen in der Tat sehr klein.

5) Aus der Tatsache, daß die am Reflektor gemessene Wärmemenge Q bei allen Winkeln dieselbe bleibt, wie bei senkrechter Inzidenz, läßt sich noch auch über den Reflexionsvorgang folgender Schluß ziehen: Aus den Versuchen von Herrn Gehrcke²⁾, die innerhalb des Intervalles von ca 3000 bis 15000 Volt ausgeführt wurden, folgt, daß unter den zurückgeworfenen Kathodenstrahlen sich auch solche finden, bei denen die Geschwindigkeit während der Reflexion unverändert bleibt, ferner daß der Geschwindigkeitsverlust, den eine gewisse Anzahl von Elektronen erleidet, nur etwa bis zur Hälfte des anfänglichen Wertes geht. Würde die Reflexion mit der Änderung des Inzidenzwinkels abnehmen oder zunehmen,

¹⁾ Christian Füchtbauer, Verh. d. phys. Ges. 1906. S. 394.

²⁾ E. Gehrcke, Ann. d. Phys. S. 81, 1902.

dann müßte sich auch die Wärme Q mit der Variation der Inzidenz dem entsprechend vergrößern, resp. verringern. Da aber Q bei den verschiedenen Einfallswinkeln konstant bleibt, folgt, daß bei jedem Winkel dasselbe Kathodenstrahlenbündel zurückgeworfen wird. Die Größe der Reflexion ist von dem Einfallswinkel der Kathodenstrahlen unabhängig.

6) Da Q bei allen untersuchten Spannungen vom Inzidenzwinkel unabhängig ist, folgt, daß die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen bei allen untersuchten Spannungen sehr gering und von derselben Größenordnung ist.

7) Da Q ferner bei allen untersuchten Metallen mit der Inzidenz der primären Kathodenstrahlen sich nicht ändert, so folgt, daß die Geschwindigkeit der sekundär emittierten Kathodenstrahlen bei den verschiedenen Metallen von derselben Größenordnung ist.

8) Aus den Tabellen I—VIII ersieht man, daß das Verhältnis $\frac{i\varphi}{Q}$ bei senkrechter Inzidenz bei allen Metallen immer kleiner als

1 ist. Da die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen sehr klein ist im Vergleich mit der Geschwindigkeit der primären, kann man v_s in der Formel (4a) des Paragraphen 2 vernachlässigen.

Die Abweichung des Ausdruckes $\frac{i\varphi}{Q}$ von 1 kann also nur daher herrühren, daß 1) $v_r < v_p$ ist, d. h. daß die zurückgeworfenen Elektronen dem Reflektor zwar Wärme, aber keine Elektrizität zurücklassen, und in diesem Falle muß notwendig $Q > i\varphi$ sein; 2) daß auch bei senkrechter Inzidenz eine sekundäre Emission stattfindet und dadurch der Strom i zu schwach wird. Die Tabellen bestätigen also vor allem die schon von Herrn Gehrecke¹⁾ erhaltenen Resultate, daß die Kathodenstrahlen bei der Reflexion einen Geschwindigkeitsverlust erleiden.

Man kann aus ihnen aber auch mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß die Verkleinerung des Ausdruckes $\frac{i\varphi}{Q}$ auch auf Kosten der sekundären Emission zu rechnen ist. Das Verhältnis

¹⁾ l. c.

$\frac{i \varphi}{Q}$ nimmt bei allen Metallen mit der Spannung stark zu. Da die Reflexion nach den Messungen Herrn Starkes ein von der Spannung unabhängiger Vorgang ist, so müßte $\frac{i \varphi}{Q}$ bei allen Spannungen konstant bleiben, wenn die Abweichung von 1 nur von der Änderung der Geschwindigkeit der Strahlen bei der Reflexion herrühren sollte. Es könnte in dem Falle eher eine Abnahme des Ausdruckes $\frac{i \varphi}{Q}$ eintreten. Man kann daher folgern, daß die Abweichung des Quotienten $\frac{i \varphi}{Q}$ von 1 auch daher kommt, daß auch bei senkrechter Inzidenz eine sekundäre Emission statthat, deren Menge mit wachsender Spannung genau so wie bei schiefer Inzidenz abnimmt. Daher erklärt sich die Zunahme von $\frac{i \varphi}{Q}$ mit der Spannung. Diese Folgerung wird insbesondere durch die Tatsache bekräftigt, daß $\frac{i \varphi}{Q}$ bei Aluminium, welches die kleinste sekundäre Strahlung zeigt, schon bei der niedrigsten, zur Messung kommenden Spannung den Wert 0.88 hat, der dann rasch zunimmt und schließlich den Wert 0.99 erreicht, während bei Platin der höchste Wert 0.97 beträgt.

8. Ein Kontrollversuch.

Nach den Tabellen I bis VIII ist $\frac{i \varphi}{Q}$ bei senkrechter Inzidenz immer kleiner als 1. weil erstens ein Teil der Kathodenstrahlen bei der Reflexion einen Geschwindigkeitsverlust erleidet und zweitens weil wahrscheinlich auch bei senkrechter Inzidenz eine sekundäre Emission statthat, die den negativen Strom i verkleinert. Wird aber der gesamte Strom, sowohl derjenige, welcher am Reflektor bleibt, wie der reflektierte aufgefangen, wird ferner die gesamte Wärme, also auch die von den reflektierten Strahlen weggeführte, aufgefangen, dann muß offenbar $\frac{i \varphi}{Q}$ notwendig gleich 1 werden. Um das experimentell zu prüfen, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Fig. 2.

Die in der Pfeilrichtung ankommenden Kathodenstrahlen passieren das Diaphragma des äußeren, als elektrischer Schutz für die inneren Teile dienenden, erdabgeleiteten Metallzylinders *a*, und fallen, nachdem sie durch die weitere Öffnung des inneren Aluminiumzylinders *b* hindurchgegangen sind, auf das im Paragraphen 3 beschriebene Thermometer, welches auch hier als Reflektor dient. Der äußere Zylinder ist 6 cm lang und hat einen Durchmesser von 4 cm, der innere Zylinder dagegen 4 cm lang mit einem

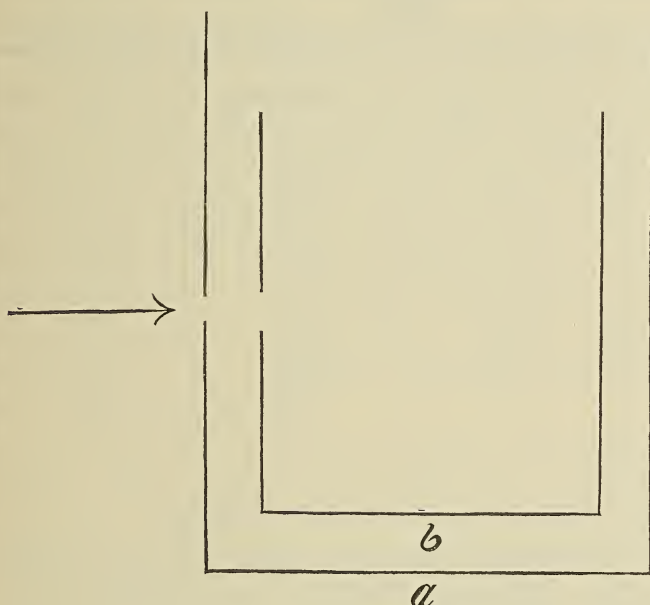


Fig. 2.

Durchmesser von 2·5 cm. Die Eintrittsöffnung für die Kathodenstrahlen im äußeren Zylinder hat einen Durchmesser von 3 mm, die im inneren Zylinder einen von 5 mm. Die beiden Zylinder sind in die im § 3 beschriebene Röhre gebracht. Das Thermometer war gerade so wie bei den früheren Versuchen durch ein Galvanometer von Hartmann & Braun zur Erde abgeleitet. Alles was vom Reflektor reflektiert und emittiert wird, gelangt an die Wände des inneren Zylinders *b*; die durch das Diaphragma des inneren Zylinders verlorengelungene Strahlenmenge ist sehr gering¹⁾. Der

¹⁾ l. c.

Zylinder b ist metallisch mit dem Thermometer verbunden, indem er durch einen Draht an die Platinschicht des Thermometergefäßes angelötet ist. Der Reflektor fängt dann wahrscheinlich fast die ganze Elektrizität und Wärme auf, $\frac{i \varphi}{Q}$ wird gleich 1, wie es die folgende Tabelle ersichtlich macht.

TABELLE XVII.

Platin.

φ	$i \cdot 10^7$ Amp.	$Q \cdot 10^3$ Watt	$\frac{i \varphi}{Q}$
6850	47.5	31.4	1.03
7500	59.8	44.4	1.01
10000	67.6	66.2	1.02
10550	69.2	73.0	1.00
12100	78.4	94.8	1.00
13000	76.1	98.9	1.00

9. Versuch einer theoretischen Deutung.

Die im § 6 mitgeteilten Messungen zeigen, daß die sekundäre Emission bei allen untersuchten Metallen vom Inzidenzwinkel der primären Kathodenstrahlen abhängt, und zwar nimmt die Menge mit wachsendem Winkel ab. Diese Tatsache läßt sich folgendermaßen deuten. Als Ausgangszentren für die sekundären Strahlen betrachten wir diejenigen Stellen, an denen die primären Elektronen absorbiert werden. Wenn wir annehmen, daß die einfallenden Elektronen zum großen Teil auch innerhalb des Metalls die ursprüngliche Richtung beibehalten, so werden bei normaler Inzidenz die Primärstrahlen in tiefe Schichten eindringen, bei streifender Inzidenz müssen sie schon gleich in den äußersten Schichten absorbiert werden. Die bei senkrechter Inzidenz ausgelösten Strahlen entstehen dann auch in tiefen Schichten des Metalles. Berücksichtigt man noch die geringe Geschwindigkeit der sekundären Strahlen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die bei senkrechter Inzidenz

emittierten Elektronen gar nicht mehr an die Oberfläche des Metalls gelangen, sondern schon im Innern absorbiert werden. Sie gelangen infolgedessen größtenteils nicht zur Wirkung. Die Abhängigkeit der Größe der sekundären Strahlen vom Inzidenzwinkel der auftreffenden Kathodenstrahlen wäre demnach nur als eine scheinbare zu betrachten; in Wirklichkeit löst jedes Elektron bei demselben Metall wenigstens dieselbe Anzahl von sekundären Elektronen aus, unabhängig vom Einfallswinkel, nur werden sie bei verschiedenen Winkeln in verschiedenem Maße schon in den inneren Schichten absorbiert.

Aber auch die Abhängigkeit der sekundären Menge von der Natur des Reflektormetalls ist vielleicht nur eine scheinbare. Unter den untersuchten Metallen zeigt sich Aluminium am wenigsten wirksam. Nun sind bekanntlich Aluminiumblättchen für Kathodenstrahlen viel durchlässiger als andere Metalle. Nimmt man an, daß der Absorptionskoeffizient für Aluminium stärker von der Geschwindigkeit abhängt als bei anderen Metallen, so kann man die geringe Wirkung bei Aluminium so deuten, daß infolge der Absorption der primären Strahlen bei Aluminium in tieferen Schichten auch eine größere Anzahl der sekundären, langsamen Elektronen nicht mehr an die Oberfläche kommt.

Aus demselben Grunde (des tieferen Eindringens der Primärstrahlen, dessen Folge die Absorption einer größeren Anzahl von Elektronen ist) kann man auch die Abnahme der sekundären Emission mit der Zunahme der Geschwindigkeit der Primärstrahlen als eine vielleicht nur scheinbare betrachten. Zum Schluß mag folgende Überlegung mitgeteilt werden: Das Reflektormetall sei Gold. Um zu sehen, wie groß die Intensität i_p der Primärstrahlen ist, welche die Auslösung von Elektronen verursachen, verfahren wir auf folgende Weise: Jedenfalls gelangt bei senkrechter Inzidenz nur eine sehr geringe Anzahl sekundärer Strahlen zur Wirkung. Wir berücksichtigen diese, indem wir nach Becker ¹⁾ annehmen, daß der Galvanometerstrom dadurch etwa um 15 Prozent geschwächt wird. Der am Goldreflektor bei senkrechter Inzidenz am Galvanometer gemessene negative Strom beträgt bei 3500 Volt $17.3 \cdot 10^{-7}$ Amp., berücksichtigt man noch die 15% emittierten Strahlen, so kann man annehmen, daß die Intensität der auslösenden Strahlen

¹⁾ l. c.

gleich ist: $i_p = 19.9 \cdot 10^{-7}$, und zwar ist i_p wegen der Unabhängigkeit der Reflexion vom Inzidenzwinkel bei allen Winkeln bei gleicher Spannung gleich groß. Nun nehmen wir an, daß beim Winkel von 88° alle ausgelösten Elektronen bis auf einen kleinen Teil an die Oberfläche gelangen, denn die primären Strahlen werden bei diesem Winkel bis auf einen kleinen Teil, der infolge der Diffusion zentral gerichtet wird, schon in den äußersten Schichten absorbiert werden. Die von den zentral gerichteten primären Strahlen ausgelösten Elektronen kommen zwar nicht zur Wirkung, doch wird das nicht viel ausmachen, da wegen der äußerst dünnen Schicht nur ein kleiner Bruchteil der Primärstrahlen zentral gerichtet wird. Die bei 88° am Galvanometer abgelesene positive Stromstärke beträgt $50.4 \cdot 10^{-7}$ Amp., die Intensität der durch die Primärstrahlen ausgelösten, sekundären Kathodenstrahlen wird daher mindestens gleich sein $i_s = 70.3 \cdot 10^{-7}$ Amp. Wir gelangen also zu dem Schluß: ist $i_p = 19.9 \cdot 10^{-7}$ Amp., so ist $i_s = 70.3 \cdot 10^{-7}$ Amp., d. h. ein primäres Elektron löst mindestens 3.5 sekundäre Elektronen aus. Diese Zahl ist als eine untere Grenze anzusehen.

10. Zusammenfassung.

Beim Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein erdabgeleitetes Metall findet neben dem Reflexionsvorgang, der auf einer Zurückwerfung der Strahlen beruht, noch eine sekundäre Emission von sehr langsamen Kathodenstrahlen statt. Die geringe Geschwindigkeit der sekundären Elektronen ist bei allen Metallen von derselben Größenordnung. Die Versuche zeigen zwar, daß die Anzahl der sekundär emittierten Elektronen eine Funktion des Einfallswinkels und der Geschwindigkeit der Primärstrahlen ist, doch läßt sich diese Abhängigkeit wie auch die Abhängigkeit von der Natur des Reflektormaterials als eine nur scheinbare deuten. Jedes Elektron verursacht eine Emission derselben Anzahl von sekundären Elektronen. Die Energie der sekundären Kathodenstrahlen entstammt nicht der Energie der Primärstrahlen, sie muß vielmehr schon im Innern des Metallatoms in irgend welcher Form vorhanden sein. Die Rolle der Primärstrahlen ist nur eine auslösende.

Ich erfülle eine Pflicht, wenn ich zum Schlusse meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat W. Wien meinen allerwärmsten

Dank für die gütige Förderung meiner Arbeit und die Anregungen ausspreche, die er mir auch sonst hat zuteil werden lassen.

Würzburg, Physik. Institut. Im November 1906.

9. M. J. GRZYBOWSKI. **Boryslaw**. Une monographie géologique. Eine Monographie mit XII Folio-Tafeln, erschienen in Erläuterungen zum Geolog. Atlas Galizien's, Heft XX. Mémoire présenté par M. F. Kreutz m. t.

(Planche III—IV).

I.

Der Karpatenrand zwischen Nahujowice und Truskawiec

Die Umgegend von Boryslaw ist insbesondere in der Öl- und Erdwachs-führenden Zone an natürlichen Aufschlüssen so arm, daß man genötigt ist, das Studium der Randzone der Karpaten auf einer längeren Strecke durchzuführen, um einen tieferen Einblick in den Gebirgsbau dieser in jeder Hinsicht interessanten Gegend werfen zu können.

Die besten Aufschlüsse in dieser Zone liefert uns das gegen 8 km westlich gelegene

Tal von Nahujowice.

Die Aufschlüsse beginnen am nördlichen Ende des Dorfes mit einer Serie von mürben, feinkörnigen, glaukonitreichen Sandsteinen, deren einzelne, bis 1 m mächtige Bänke mit dünneren grauen Tonschiefern wechsellagern. Die Schichten streichen h^a 8·20, fallen gegen Norden mit 30° ein. Die Serie läßt sich gegen S., also ins Liegende auf ziemlich langer Strecke verfolgen. Der Gesteintypus bleibt derselbe, es variiert nur die Mächtigkeit der einzelnen Gebilde, bald werden die Sandsteine, bald die Schiefertone stärker.

In der Nähe der Kirche ändert sich der Charakter der Gesteine insoweit, daß die zwischengelagerten Schiefertone schiefriger und dunkler, bis chokoladebraun werden und gewissen Arten von Melnitschiefer ähneln.

Weiter gegen Süden kehrt der graue Ton der Schiefertone wieder, die Schichten bilden hier einen Sattel, auf dessen südlichem Abhange die Nahujowicer Ölgrube liegt. Die Sandsteine sind hier

mächtiger ausgebildet. Von dieser Stelle an in südlicher Richtung bemerkt man nur südliches, in seiner Stärke ziemlich variierendes Einfallen.

Oberhalb der Ölgrube sind in demselben Schichten-Komplexe die Schiefertone mächtiger ausgebildet, sie sind von aschgrauer bis dunkelgrauer Farbe und zerfallen in große Blöcke mit muscheligem Bruch.

Bei der Brücke, die über einen rechtseitigen Zufluß führt, finden wir in diesem Komplexe sandige Schiefer eingelagert, in denen fremde Gesteinsbrocken zerstreut liegen: weiße Stramberger Kalke, Milchquarz, grüne und rötliche, phyllitartige Schiefer. Oberhalb der Brücke zeigen die Aufschlüsse wiederum graue Glaukonitsandsteine und Tonschiefer in wechselnder Mächtigkeit bis zu der Stelle, wo der Bach sich gegen die Straße wendet.

Hier treten grünliche, plastische Tone zutage, die stellenweise geschichtet erscheinen (h^a 5·30°) und in trockener Jahreszeit sich mit weißen Salzausblühungen überziehen.

Diese Bildungen sind auf einer Strecke von 30—40 m abgeschlossen, weiter südlich kommen wiederum bräunliche Schiefer, dann graue Schiefer und glaukonitische, mürbe Sandsteine zum Vorschein.

Oberhalb des Dorfes fehlen Aufschlüsse. Die flache Terrainkonfiguration, der morastige Charakter des mit Wiesen bedeckten Bodens lassen schließen, daß undurchlässige Salztone den Untergrund bilden.

Erst im Bereiche des ärarischen Waldes am Fuße des randlichen Gebirgszuges kommen zuerst in kleinen Aufschlüssen die echten Menilitschiefer zum Vorschein. Sie bedecken eine breite Zone, denn erst in $\frac{2}{3}$ der Höhe, über einer aus Menilithornstein gebildeten Terrainschwelle (h , 9·20, S. 30) treten andere Gebilde zutage. Die massigen Sandsteine, welche den ganzen Gebirgsrücken beherrschen, treten anfangs in losen, angehäuften Blöcken auf und höher in großen Bänken mit südlichem Einfallen.

Die Bäche, die östlich von Nahujuwice von dem Bergrücken gegen Norden herunterkommen, haben sich in ihrem oberen Laufe ein tiefes Bett in dem Terrain gewühlt, und die hier vorhandenen Aufschlüsse zeigen ähnliche Verhältnisse, jedoch mit dem Unterschied, daß unterhalb der massigen Sandsteine noch ein neues Formationsglied zutage tritt. Es sind graue, auf frischem Bruche ins

bläuliche einfallende, sandige Schiefer, die gegen Norden unmittelbar an die Menilithornsteine grenzen und mit diesen konkordant h. 8—9 streichend gegen Süden einfallen.

Die Menilitschiefer sind hier besser aufgeschlossen, zeigen viele sekundäre Falten und Knickungen, die besonders am Waldrande sehr deutlich hervortreten.

Jasienica-Tal.

Zwischen Nahujowice und Jasienica fehlen Aufschlüsse im flachen Terrain. Bei der Kirche in Jasienica existierte ehemals eine Salzquelle, was hier auf Anwesenheit der miocänen Salzformation hinzuweisen scheint. Oberhalb der Kirche bemerkt man im Bett des Baches unterbrochene Aufschlüsse in mürben, glaukonitreichen Sandsteinen und grauen Schiefertönen, die auch hier eine Falte bilden. Die letzten Aufschlüsse in dieser Zone finden sich am Rande des Waldes. Die bis 1 m mächtigen Sandsteine sind hier etwas härter. Fast unmittelbar darauf folgen steil aufgerichtete, stark gefaltete Menilitschiefer, die gegen Süden mit Hornsteinbänken enden. Darauf folgen die schon erwähnten, grauen, sandigen Schiefer und bilden hier einen breiten Sattel, in dessen Mitte dünn geschichtete Hieroglyphen-Sandsteine mit Zwischenlagen von grünem Tegel zutage treten. Nach einer kurzen Unterbrechung kommen auch in diesem Tale weiter gegen Süden massige Sandsteine zum Vorschein.

Popiele-Tal.

Ähnlich wie bei Nahujowice fehlen Aufschlüsse zwischen Jasienica und Popiele. Nur am Kamionka-Hügel (407 m) bemerkt man eine Schotteranhäufung aus fremdartigem Material. Zwischen Bruchstücken von weißem Strambergerkalke, Quarziten, grünen und roten Phyllitschiefern fallen insbesondere große, bis 30 cm im Durchmesser haltende Blöcke von verrucanoartigen Konglomeraten ins Auge. Die Aufschlüsse beginnen im Popiele-Tal oberhalb der Kirche, die hier entblößten Menilitschiefer sind steil aufgerichtet und enden gegen Süden mit Hornsteinen. Ihnen folgen graue, sandige Schiefer (H. 9-20, N. 80), in denen starke Ölausbisse vorkommen. Die Schichten bilden eine Falte und gehen nachher in grünliche Hieroglyphen-Sandsteine über, die auch sattelförmig gefaltet sind.

Gegen Süden endet die Serie der Aufschlüsse mit Bänken von

massigem Sandstein, die südlich einfallen und zwischen denen weiter südlich eine starke schwefelhaltige Quelle entspringt. Diese massigen Sandsteine werden am rechten Bachufer in einigen Steinbrüchen exploitiert. In dem größten von diesen Steinbrüchen sind bis 8 m mächtige Bänke von hellgrauem, am frischen Bruche bläulichem, feinkörnigem, hartem Sandsteine entblößt; sie streichen $h^a 7$, fallen gegen S. mit 15° ein. An dem Bergabhänge zwischen Popiele und Ratoczyna kann man von oben gegen unten massige Sandsteine, dann Hieroglyphen-Sandsteine, endlich Menilitschiefer bemerken. Die sandigen Schiefer zwischen dem Hieroglyphen-Sandstein und dem Menilitschiefer sieht man hier nicht zutage treten.

Dasselbe gilt auch vom Ratoczyna-Tal.

Tyśmienica-Tal.

Auf einer Strecke von ungefähr 100 m treten im steilen, rechten Ufer des Tyśmienica-Baches, unterhalb der Kirche Ausbisse von einer Serie von Schichten zutage. Es sind graue, bis chokoladefarbige Schiefer von verschiedener Mächtigkeit, die hie und da kleine Gipskristalle enthalten und mit grünlich-grauen, glaukonitreichen mürben Sandsteinen wechsellagern. Die Schichten streichen $h^a 9$, fallen ziemlich steil gegen Süden ein. Gegen das Liegende schalten sich schwärzliche Schiefertone ein, auch Konglomerate von faustgroßen Quarziten und Kalkbrocken gebildet; die letzteren fallen nördlich mit 40° ein.

Flußab sieht man weiter nichts als Aufschutt, der aus zahlreichen früheren Erdwachsschächten stammt, erst viel weiter, in Hubicze, kommen Ausbisse von Salztonen vor.

Oberhalb der Kirche sieht man in flachen Bachufern grünliche, plastische Tone, die sich während der trockenen Zeit mit Salzinkrustationen bedecken — ein ähnliches Gebilde, wie wir es auch in Nahujowice gesehen haben. Sie fallen gegen Süden mit 10 — 15° ein.

In ihrem Hangenden treten die Menilitschiefer vor, sind stark geknickt und steil aufgerichtet und enden gegen Süden mit Hornsteinbänken.

Es folgen sandige, graue Schiefer, dann Hieroglyphensandsteine, die hier auch einen Sattel bilden (gut zu sehen im Oberlauf des Baches Potok im Westen und im Bache Kały im Osten). Die Serie der Aufschlüsse wird von mächtigen südlich einfallenden Bänken grauer, massiger Sandsteine geschlossen.

Tustanowice.

Die Bäche, die vom Tustanowice-Walde gegen Wolanka und Tustanowice herabkommen, verqueren in ihrem oberen Teile massige Sandsteine, dann Hieroglyphenschichten, sandige Schiefer und Menilitschiefer. Der Zug der sandigen Schiefer, der bei Boryslaw noch ziemlich breit entblüßt liegt, verschmälert sich gegen Osten und scheint schon bei Tustanowice sich auszuweiten; dafür nehmen hier die Hieroglyphenschichten eine breitere Zone ein. Unterhalb der Menilitschiefer sind nur spärliche und nicht zusammenhängende Aufschlüsse in mürben, glaukonitischen Sandsteinen und grauen Schiefertonen vorhanden.

Truskawiec.

Nördlich vom Badeorte Truskawiec kommt im Hügel „Babina góra“ eine Schotteranhäufung von außerkarpatischem Material vor, demjenigen ähnlich, wie wir es in Kamionka bei Jasienica gesehen haben. Ein anderer Zug derselben Bildungen findet sich südlich von Truskawiec in Pomarki am Bache Worotyszcze. Zwischen den beiden Zügen treten graue glaukonitische Sandsteine und Schiefertone zutage, aus denen die Mineralwässer der „Naphta-Quelle“ und der „Marysia“-Quelle hervortreten. Weiter gegen Süden ist das Tal von Salztonen erfüllt bis nahe zur Waldgrenze, wo wiederum dünn geschichtete Sandsteine und Schiefertone hervortreten, die sich fast unmittelbar an die stark dislozierten Menilitschiefer anlehnen.

Die durchschnittliche Streichung der Schichten ist H. 8—9, das Einfallen südlich.

II.

Die Stratigraphie der Randzone.

Die normale Schichtenfolge der östlichen Karpaten tritt auch in der Gegend von Boryslaw deutlich zutage. Über stark gefalteten Inoceramen-(Ropianka-)Schichten liegen massige (Jamna-)Sandsteine, darüber Hieroglyphen-Sandsteine, dünn geschichtet mit Einlagerungen von roten und grünen Tonen. Die Serie wird zwischen Mraźnica und Schodnica mit Menilitschiefern geschlossen, in deren Liegendem stark entwickelte Hornsteine vorkommen. Dieselbe Serie beobachtet man auch am Karpaten-Rande in Boryslaw, die Reihenfolge ist hier aber umgekehrt. Den Kamm des randlichen Gebirgs-

zuges nehmen hier massige Sandsteine ein, gegen die Ebene hin folgen jüngere Schichtenglieder, die alle gegen S., somit unter den massigen Sandstein einfallen.

Zwischen die Hornsteine und Hieroglyphen-Sandsteine schaltet sich ein Komplex grauer, sandiger Schiefer von verschiedener Mächtigkeit ein. Was über den Menilitschiefern liegt, ist nirgends unmittelbar zu beobachten. Gegen die Ebene zu schließen sich verschiedene Bildungen daran, soweit sich dies wegen der starken Lehmbedeckung feststellen läßt, und zwar in Borysław grünliche, plastische, salzhaltige Tone, in Jasienica und Tustanowice dagegen bemerkt man in unmittelbarer Nähe der Menilitschiefer glaukonitische Sandsteine und aschgraue Tonschiefer, in Truskawiec grobbankige, harte, glaukonitische Sandsteine.

Auf grund der Analogie mit der weiter östlich gelegenen Gegend können wir annehmen, daß auch in der Gegend von Borysław in unmittelbarem Hangenden der Menilitschiefer die Dobrotower Schichten liegen, die in Nahujowice und Jasienica in einer Reihe guter Aufschlüsse zutage treten. Es sind grünliche, glaukonitreiche, harte oder mürbe, mittel- und feinkörnige Sandsteine, die in wechselnder Mächtigkeit mit aschgrauen, tonigen Schiefern wechsellagern. Die Schiefer werden mitunter, besonders wo sie in dünnen Schichten vorkommen, schwärzlich oder bräunlich und erinnern an Menilitschiefer. Hie und da schalten sich zwischen die Sandsteine, seltener zwischen die Schiefer Schotteranhäufungen ein, die eine Art von locker gebundenen konglomeratartigen Bänken bilden.

Das Material dieser Konglomerate bilden Bruchstücke von weißen (Stramberger) Kalken, Quarziten, quarzitischen Sandsteinen und rötlichen oder grünlichen, phyllitartigen Schiefern.

An einigen Stellen (Nahujowice, Borysław) kommen diese Konglomerate als zwischengelagerte Bänke vor, anderseits treten sie als Schotteranhäufungen (Babina góra, Łuh bei Truskawiec, Kamionka bei Jasienica) zutage.

Auch die Schichten, in denen gegenwärtig Ozokerit abgebaut wird, gehören dem Niveau der Dobrotower Schichten an.

Schon Paul und Tietze interessierten sich für den Umstand, daß auf den Halden der Borysławer Erdwachsgruben flyschartige Gesteine gefunden werden, die an die „neokome Strzółka“ erinnern“.

„Neben den in der Salzformation gewöhnlichen Gesteinstypen fanden wir zu unserer Überraschung auf den Schachthalden der

Boryslawer Petroleumgruben auch Stücke von ganz echten Flyschgesteinen, nämlich hieroglyphenführenden, etwas krummschaligen Sandsteinen, die einigermaßen an die neokome Strzółka erinnerten. Wir kennen derartige Gesteine bisher aus dem Komplex der neogenen Salzformation nicht und müssen es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob sie letzteren wirklich angehören, oder vielleicht einer durch die tieferen Grubenbaue erreichten Aufbruchswelle älterer Bildungen entstammen¹⁾.

Auch heute findet man dieselben Gesteine auf den Halden der Boryslawer Gruben, die aus den gegenwärtig in Abbau stehenden Horizonten stammen. Typische Hieroglyphen-Sandsteine sind selten zu beobachten, sehr oft findet man „Ripplemarks“, Wellenfurchen, die nach Dr. Zuber eben für die Dobrotower Sandsteine charakteristisch sind²⁾.

Sowohl der petrographische Charakter der Sandsteine, wie auch derjenige der Schiefer entspricht vollkommen dem der Dobrotower Schichten. Die Schiefer, von Bergleuten „kredowanie“ genannt, sind hart, von muscheligen Bruch, hell- bis dunkel-grau. In frischem Zustande hart, zerbröckeln sie bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit und zerfallen zur erdigen Masse.

Die Zurechnung der erdwachs-führenden Schichten Boryslaws zur miocänen Salzformation (I. Mediterran-Stufe) datiert seit dem Beginn der geologischen Untersuchung in den Karpaten.

Ein wichtiges Moment für diese Ausscheidung bildete das Vorkommen von Salz und Gips in den Boryslawer Erdwachsgruben so wie der Umstand, daß in der Nähe so wie auch in Popiele und Tustanowice salzhaltige Tone zutage treten, die sich von dem Salztone in dem kaum 8 km entfernten Drohobycz oder Stebnik kaum merkbar unterscheiden; hier ist eine typische Salzformation mit zahlreichen Salzflözen auf einer Strecke von 340 m quer auf die Streichung aufgeschlossen.

Aber die bloße Anwesenheit von Salz und Gips in den Boryslawer Schichten ist noch kein Beweis für deren miocänes Alter. Das Paläogen Siebenbürgens enthält nach Koch³⁾ Gipsbildungen in

¹⁾ Paul u. Tietze. Neue Studien etc. Jahrb. d. geol. B. A. 1279.

²⁾ Dr. Zuber, Geologischer Atlas von Galizien, Heft II, S. 22.

³⁾ Koch. Die Tertiärbildungen des Beckens der siebenbürg. Landesteile. Mitteilungen aus dem Jahrb. d. kgl. ung. geol. Anstalt, 1894.

drei Horizonten, nämlich in den Perforatenschichten, in dem oberen Grobkalk und in den Schichten von Revkótvelye (E_2 , E_5 , O_2 Kochs). Nach Teisseyre¹⁾ findet man in Rumänien Salz und Gips in Schichten mit *Nummulites intermedia*.

Auch in den galizischen Karpaten sind, wenn auch keine Salz-lager, so doch wenigstens Salzquellen in verschiedenen Gliedern des karpatischen Flysch bekannt. Nach Dr. Zuber²⁾ kommt in den Ropianka-Schichten von Bitków Salz-lager, im Eocän bei Kuty Gips vor. Gips ist nach dem letztgenannten Autor auch in Dobrotower Schichten bei Jabłonów bekannt.

Anwesenheit von Salz und Gips gibt uns somit über das Alter der Boryslawer Schichten keinen Aufschluß. Was nun den Charakter des Vorkommens dieser Mineralien anbelangt, so geben uns die früheren Arbeiten über diesen Punkt, so wie über den petrographischen Habitus der Gesteine der oberen, heute verlassenen und unzugänglichen Horizonte soviel wie gar keinen Aufschluß. In den heute in Abbau stehenden Horizonten findet man zuweilen Salz, öfters Gips, aber in der Regel in der Nachbarschaft von Erdwachs in Gestalt von Fasersalz oder in hellen, gut ausgebildeten Salzkristallen, die öfters Erdwachspartikel oder Libellen aus Erdöl enthalten. Salzlinsen, Salz-lager, Haselgebirge sind aus diesen Horizonten nicht bekannt. Auch Gips kommt hauptsächlich in Adern als Fasergips vor. Hassenpflug gibt einige Analysen der Gesteine aus den oberen Gruben-Horizonten. Die Schiefer aus den oberen Partien so wie aus 60 m Tiefe enthalten nach ihm kein Salz, von Gips wurde 0·18%, im zweiten Falle „eine Spur“ gefunden. Die untersuchten 4 Proben von Sandsteinen enthalten 2·51%, 1·15%, 1·05, 1·02% Salz, 11·70, 22·92, 18·56, 19·78% Gips³⁾.

Das Vorkommen von Salz und Gips in Form von Adern, so wie das Fehlen dieser Stoffe in den umgebenden Schiefen läßt auf sekundären Charakter dieser Lagerstätte der betreffenden Mineralien schließen, die auf den Gesteinsspalten aus den zirkulierenden Lösungen herauskristallisierten.

¹⁾ Teisseyre. Aperçu géologique sur les formations salifères et les gisements de sel en Roumanie. Moniteur de pétrole roumaine 1902.

²⁾ Dr. Zuber. Kritische Bemerkungen über den Ursprung der Salzquelle. Kosmos 1903 (poln.).

— Geol. Atlas von Galizien, Heft 2, S. 99.

³⁾ Szajnoch. Die Mineralquellen Galiziens. II. T. S. 138 (poln.).

Die Lösungen aber konnten schwerlich durch Auslaugen der Nachbargesteine entstehen — eher wäre anzunehmen, daß sie mit zirkulierenden Wässern entweder aus der in Nachbarschaft liegenden eigentlichen Salzformation — oder vielleicht aus tieferen, eventuell Salze enthaltenden Gesteinen auf Spalten hineindringen. Dabei konnten die durchlässigen Sandsteine mit Salz und Gips imprägniert werden, während die undurchlässigen Schiefertone die Sole nicht aufsaugten.

Man ersieht aus dem oben Gesagten, daß die Zurechnung der erdwachsführenden Schichten zur miocänen Salzformation auf grund des darin vorkommenden Salzes oder Gipses nicht einwandsfrei ist. Der petrographische Charakter der betreffenden, sowie auch der in den Ölgruben durchteuften Schichten stimmt, soweit überhaupt auf grund der geförderten Proben ein Urteil zulässig erscheint, am besten mit der Charakteristik der Dobrotower Schichten überein. Salz wurde zwar auch in den Bohrjournalen vielfach bemerkt. Meines Wissens ist aber noch nie ein Körnchen Salz mit dem Schmandlöffel heraufbefördert worden. Die Bemerkung „salzig, mit Salz“ in den Bohrjournalen will nur sagen, daß in gewisser Tiefe das Schmandwasser salzig war. In den Boryslawer Ölfeldern kommen aber keine wasserführenden Schichten vor. Das wenige, nach Abschluß der Tagwässer in die Bohrlöcher gegossene Wasser kann in Berührung mit Salzadern leicht zu gesättigter Sole werden, wobei es als spezifisch schwerer untersinkt und von unten heraus mit Schmandlöffeln heraufbefördert wird. Für das aderförmige Vorkommen des Salzes spricht aber der Umstand, daß nicht selten von zwei nachbarlichen Bohrlöchern das eine mehrmals und in verschiedenen Tiefen Salz notiert, während im anderen kein Salz bemerkt wurde (vergl. die Tafeln im Abschnitte IV).

Es soll noch ein spezifisch Boryslawer Gestein genannt werden, die sogenannte „Sytyca“. Es ist ein grauer, schwach mergeliger, ungeschichteter Schiefertone, der im nordöstlichen Teile der Erdwachs-Gruben bis 50—60 m hinabsteigt. Im Schlammrückstande bleiben winzige (unter 0.25 mm), scharfkantige Sandkörner, kleine kantige Brocken von Sandsteinen und Fasergips zurück. Im petrographischen Habitus ähnelt die „Sytyca“ dem Auswurfsmateriale mancher Schlammvulkane. Sie ist auch wahrscheinlich ein Produkt vorzeitlicher Schlammvulkane. Ihre Entstehungszeit fällt vor die Epoche der letzten Gebirgsbewegungen, da sie auch, zwar nahe an

der Oberfläche, aber doch zwischen geschichteten Gesteinen eingeklemmt, in Erdwachsgruben angetroffen wurde.

Nur in einem von den beschriebenen Schichtenkomplexen wurden bezeichnende Fossilien gefunden, nämlich in den Dobrotower Schichten.

Im Horizonte von 225 m in der Erdwachsgrube der galiz. Kreditbank, 100 m südwärts von dem Förderschachte wurde ein dunkelgrauer, zuweilen ölgetränkter harter Schiefer gefunden, in dem zahlreiche Bruchstücke von außerkarpatischen Gesteinen, phyllitartigen Schiefen, Stramberger Kalken etc. zerstreut lagen. Außer seltenen Bruchstücken der Schalen von *Inoceramus* fanden sich darin einige Exemplare von der Foraminiferengattung *Haplophragmium* und zahlreiche *Nummuliten* und *Orbitoiden*.

Dasselbe Gestein mit denselben Fossilien findet sich auch auf der Grube „Gruppe II“ im Horizonte von 180 m und auf der Grube der Akt. Ges. Boryslaw im Horizonte von 280 m. Nummulitenführender Sandstein wurde nachher auch in Nahujowice gefunden. über das Vorkommen der Nummuliten in Tustanowice (alte Ölgrube) ist schon im Jahre 1884 berichtet worden¹⁾.

Es konnten darin folgende Arten bestimmt werden:

Nummulites Boucheri de la Harpe. zahlreich in den Erdwachsgruben in Boryslaw, in Tustanowice, in Nahujowice.

N. vasca Joly et Leym selten in der Erdwachsgrube in Boryslaw.

N. semicostata Kaufm. „ „ „ „

N. Tourneuri de la Harpe, häufig „ „ „ „

N. sp. aff. subirregularis de la Harpe, häufig in Boryslaw, Tustanowice.

N. sp. aff. elegans Sow. selten in Boryslaw.

Orbitoides stellata d'Arch., häufig in Boryslaw, Nahujowice.

Orbitoides aspera Gumb., häufig in Boryslaw, Nahujowice, Tustanowice.

Zwei von den aufgezählten Arten, *N. sp. aff. subirregularis* und *N. sp. aff. elegans*, die beide der langlebigen Gruppe des *N. Murchisoni* angehören, sind bisher aus den Karpaten nicht bekannt. Sichere, endgültige Bestimmung konnte in Ermangelung des Vergleichs-

¹⁾ Walter. Über das Auftreten von Nummuliten zwischen Boryslaw und Tustanowice. Kosmos 1884 (poln.).

materials nicht vorgenommen werden. Alle anderen Arten sind für die obersten Nummuliten-Horizonte bezeichnend, sprechen somit für das unteroligocäne Alter der Schichten. Wir sind somit auch aus paläontologischen Rücksichten berechtigt, die erdwachs-führenden Schichten Boryslaws dem Paläogen zuzuzählen.

Indem wir sie den Dobrotower Schichten gleichstellen, sind wir gezwungen, diese Ausscheidung etwas anders zu fassen, als es Dr. Zuber, der Autor dieser Ausscheidung, getan hat. Dr. Zuber glaubt, darin das obere Oligocän, das vielleicht schon ins Miocän eingreift, zu sehen, während er die Menilitschiefer als unteroligocän betrachtet. Der Nummulitenfauna von Boryslaw gemäß gehören die Dobrotower Schichten dem Unteroligocän an. Dr. Zuber betrachtet die Dobrotower Schichten als eine Randbildung, ein zeitliches Äquivalent der mittelkarpatischen Magura-Sandsteine, in denen Vacek am Riskanya bei Uszok eine Mollusken-Fauna gefunden hat, die für oberoligocänes Alter sprechen sollte ¹⁾.

In der letzten Zeit hat aber Dr. Wójcik ²⁾ bei neuerlicher Untersuchung derselben Fundstätte unter anderen auch Nummuliten gefunden. Bei der Revision der Vacek'schen Bestimmungen auf grund der neueren und reicheren Funde hat sich herausgestellt, daß die Fauna dem Unteroligocän angehört.

Wir wollen nur die Foraminiferen erwähnen. Es fanden sich in Riskanya:

Nummulites Boucheri de la Harp.

— *budensis* Hauth.

— *Fichteli* Michel.

Orbitoides stellata d'Orb.

— *aspera* Gümb.

— *dispana* Sow.

— *papiracea* Bouhée.

Diese Funde bestätigen in Verbindung mit den Funden von Boryslaw am vollkommensten die Richtigkeit der Zuber'schen Anschauungen von der zeitlichen Äquivalenz der Dobrotower Schichten und der Magura-Sandsteine, sie bestätigen aber auch unsere Schlüsse über das Alter der Dobrotower Schichten.

Der Umstand, daß in Boryslaw zusammen mit den Nummuliten

¹⁾ Vacek, Jahrb. d. geol. Reichsanst. 1881, S. 102.

²⁾ Wójcik K. Das Unteroligocän von Riskanya. Bullet. de l'Ac. d. Sc. 1905.

die Bruchstücke von Inoceramen, hier offenbar auf sekundärer Lagerstätte, gefunden worden waren, könnte vielleicht die Vermutung nahe legen, daß auch die Nummuliten sich auf sekundärer Lagerstätte befinden. Dies gilt insbesondere für Boryslaw, wo das betreffende Gestein örtlich eine konglomeratartige Ausbildung besitzt. In zahlreichen, manchmal überkopfgroßen Fragmenten fremder Gesteine findet sich aber kein Bruchstück einer nummulitenführenden Gesteinsart. Es fehlen sogar Spuren von karpatischen Gesteinen, insbesondere von Hornsteinen, die in erster Linie zu erwarten wären, falls man die Nummuliten aus dem karpatischen Paläogen herleiten wollte. Nummuliten-führende Gesteine fehlen auch auf weite Entfernungen in den benachbarten karpatischen Bildungen.

Solange somit das Gegenteil nicht bewiesen ist, müssen wir die Boryslawer Nummulitenfunde als auf primärer Lage betrachten.

Die Menilitische, die das unmittelbare Liegende der Dobrotower Schichten bilden, enthalten in der Gegend von Boryslaw keine besser erhaltenen Fossilien, außer nicht sehr zahlreichen Fischschuppen. Wir können für diese das allgemein angenommene unteroligocäne Alter behaupten.

Die darunter liegenden Hieroglyphen-Sandsteine enthalten in den zwischenlagernden grünlichen und rötlichen Schiefern eine Foraminiferenfauna, bestehend aus lauter agglutinierenden Formen.

Rhabdammina abyssorum, M. Sars.

Reofax pilulifera, Brady.

— *guttifera*, Brady.

Ammodiscus incertus, Brady.

— *irregularis*, Grzyb.

Cyclammina amplexus, Grzyb.

Trochammina contorta, Grzyb.

— *subcoronata*, Rzhk.

Diese Fauna unterscheidet sich in nichts von typischen eocänen Foraminiferen-Faunen der galiz. Karpaten, für die Altersfrage ist sie aber nicht maßgebend.

Es liegt bisher kein Beweis vor, daß die unter den Menilitische liegenden Hieroglyphenschichten das ganze Eocän repräsentieren; im Gegenteil, die bisher darin gefundenen Nummuliten sprechen eher für das obereocäne Alter dieser Schichten. In Betracht dessen kann der darunter liegende und durch Übergänge

mit den Hieroglyphen-Schichten verbundene, massige (Jamna-)Sandstein dem tieferen Horizonte des Eocäns entsprechen, wie es auch Dr. Dunikowski seinerzeit betont hatte¹⁾. In Popiele wurden in diesem Horizonte Bruchstücke von Inoceramenschalen gefunden. Die Altersfrage des Popieler massigen Sandsteins bleibt noch offen. Da aber seine unmittelbare und konkordante Lagerung unter den Hieroglyphenschichten festgestellt ist, so erscheint seine Altersfrage für die Beurteilung der geologischen Verhältnisse von Boryslaw belanglos.

Die Salztone, die im Tyśmienicabache unterhalb der ruthenischen Kirche zutage treten, und nach den älteren Berichten zu schließen, auch in sonst geringer Tiefe in Boryslaw und Wolanka vorkommen und die ihrem petrographischen Habitus nach den in Stebnik zutage tretenden Salztönen ähneln, und auch hier als miocäner Salzton betrachtet wurden, bilden mehr oder weniger zusammenhängende, manchmal taschenförmig eingreifende Flecken.

Es wären somit am Karpatenrande bei Boryslaw folgende Formationsglieder zu nennen:

Salzton, miocän.	
Transgression.	
Dobrotower Schichten	} unt. Oligocän.
Menilitschiefer	
Sandig mergelige Schiefer	} Eocän.
Hieroglyphen-Schichten	
Massiger Sandstein, Eocän?	Kreide?
Inoceramen-Schichten,	obere Kreide.

Die Tektonik dieser Bildungen soll zuletzt, nach dem Überblick der Verhältnisse in den Erdwachs- und Erdölgruben, besprochen werden. Das folgende Kapitel III (Erdwachsgruben) ist vom Bergingenieur Peter Międzyński in Boryslaw verfaßt.

III.

Die Erdwachsgruben.

Unter der diluvialen Decke, die aus Lehm und Schotter besteht und bis 20 m Mächtigkeit erreicht, liegt lokal (im n.-ö. Teile

¹⁾ Dr. Dunikowski. Geolog. Atlas Galiziens. Heft IV.

des Grubenterrains) die „Sytyca“ — ein toniges, ungeschichtetes Gestein, sonst aber geschichtete, tertiäre Bildungen.

Es sind graue, selten dunkel gefärbte Schiefertone. hart, zähe, mit muscheligem Bruch. Beim Vortreiben der Stollen bereiten sie große Schwierigkeiten, sonst aber, inwieweit die Stollen in Entfernung von Wachsgängen getrieben werden, halten sie gut längere Zeit. Bei Zutritt von Feuchtigkeit und Luft blättern die Schiefertone ab, zerbröckeln leicht und verwittern an den Halden schnell zu erdiger Masse.

Die Sandsteine, die in diverser Mächtigkeit mit den Schiefertönen wechsellagern, sind feinkörnig, enthalten schwach kalkiges und toniges Bindemittel. In der Nähe der Wachsgänge sind die Sandsteine manchmal ölhaltig.

Sowohl in Sandsteinen, wie in Schiefertönen kommen isolierte Blöcke von fremden Gesteinen, von Faust- bis Kopfgröße vor (in seltenen Fällen erreichen sie bis 1 m im Durchmesser). Es sind zumeist Jurakalke. An den Klüften kommt Fasergips und kristallisches Salz vor.

Der genannte Schichtenkomplex wird von Wachsgängen durchschnitten, die in der Regel steil verlaufen.

Die Begrenzungsflächen der Gänge, besonders die im Liegenden, sind zumeist glatt, schwarz, wie poliert. Sie verlaufen flach, oder bilden kleine, treppenförmige Absätze.

Der Inhalt des Ganges besteht aus Trümmern des Nebengesteines, die mit Erdwachs verkittet sind. Größere Blätter von Erdwachs verlaufen an der Sohle oder am Firste des Ganges, häufen sich manchmal zu größeren Klumpen an, sonst ist das Erdwachs zwischen zerriebenen Gesteinstrümmern unregelmäßig eingepreßt, und bildet damit eine erdige fette Masse (fetter „Lep“) mit einem Wachsgehalt von 0·5 bis 3%.

Oft wird das Erdwachs von schönen Salzkristallen auch von Fasersalz begleitet.

Die Gänge sind manchmal recht bedeutend, manchmal aber schrumpfen sie so zusammen, daß First und Sohle sich endlich berühren und sich noch kaum eine Spur des Ganges verfolgen läßt. Die Richtung des weiteren Verlaufes des Ganges verrät sich aber in diesen Fällen gewöhnlich dadurch, daß sich das Gestein nach einer Zeit unter der Einwirkung der Luft an der Gangspalte ab-

blättert, und die glatte, polierte Spaltfläche bloßlegt, aus der manchmal auch papierdünne Wachslätter herausgepreßt werden.

Man kann

- a) einfache,
- b) zusammengesetzte Wachsgänge unterscheiden.

Einfache Wachsgänge sind gewöhnlich von geringerer Mächtigkeit. Man kann sie am besten beobachten, wenn ihre Mächtigkeit der Breite des Stollens entspricht, so daß sie vororts gänzlich aufgeschlossen sind. Sie besitzen in der Regel deutliche Salbänder, die in der Sohle poliert und härter als im First sind. Der Inhalt besteht aus zerriebenen Trümmern des Nebengesteins.

Bei zusammengesetzten Gängen, die eine Mächtigkeit bis 30 m besitzen, sieht man mehrere schmale parallel verlaufende Gänge; die einzelnen Teilgänge besitzen keine deutlichen Salbänder, und die Zwischenräume sind mit geschichtetem Gestein ausgefüllt. Nur am First und an der Sohle des Ganges im ganzen sind deutliche Salbänder zu beobachten.

Ein solcher zusammengesetzter Gang verläuft in der „Gruppe II“ der Grube „Borysław“.

Die Wachsgänge können in ihrem Verlaufe „sich gabeln“, und zwar meistens dann, wenn sie aus zäherem Nebengestein in ein weicheres eintreten, sie können Nebengänge, Ausläufer bilden. Die Ausläufer, die in die Schichtfugen eintreten, manchmal als dünne Streifen von reinem Wachs einige Meter weit vom Hauptgange an den Schichtflächen des Nebengesteines laufen und von Bergleuten „plazówka“ (flacher Gang) bezeichnet werden, haben wohl dazu beigetragen, daß man in Borysław von Wachsschichten, respektive von Lagergängen sprach.

Die Gänge können sich auch kreuzen, springen an Kreuzungsstellen nicht selten ab und sind hier auch gewöhnlich reicher an Wachs.

Mit Rücksicht auf die Streichungsrichtung der Wachsgänge kann man:

- a) Längsgänge,
- b) Quergänge unterscheiden.

Die ersteren streichen fast parallel zu der Streichungsrichtung des Nebengesteines; diese ist durchschnittlich ha 21. — In Längsgängen wurde ha 20—22 gemessen. Die Quergänge streichen beinahe senkrecht dazu. Ihr Streichen schwankt zwischen ha 3—6.

Bei weiterer Betrachtung des heute ausgebeuteten Terrains ge-

langt man zur Überzeugung, daß man hier mit einem Längsgang zu tun hat. Dieser streicht ha 20—22, fällt nördlich mit 65° ein, wird gegen SO schmaler und ärmer, gegen NW breiter und reicher. Wegen seines relativen Wachsreichtums wird er der Hauptgang genannt (A' auf der Karte).

Dieser Hauptgang wird fast unter rechtem Winkel von mehreren, manchmal bedeutenden Quergängen gekreuzt.

Die ersten fünf Quergänge (von der östlichen Grubengrenze an gezählt) sind voneinander 30—80 m entfernt und ihrem Charakter nach können sie als typische, einfache Gänge gelten. Sie fallen gegen SW mit $75\text{—}80^\circ$ ein und werden in der Grube „Nordostgänge I bis V“ genannt (BCDEF auf der Karte).

Die weiter gegen Westen gelegenen Quergänge fallen gegen NO mit $60\text{—}65^\circ$ ein. In der Nähe des Hauptganges (Grube Gruppe IV) verlieren sie ihre Salbänder und scheinen nur einen über 30 m mächtigen zusammengesetzten Gang zu bilden.

Gegen NO teilt sich dieser zusammengesetzte Gang in 3 Äste, die als einfache Quergänge (A_2 , B_2 , C_2) auf der Grube „Gruppe II“ auftreten, bis sie endlich im Bereiche der Grube der Gal. Kreditbank auskeilen.

Auf dem Terrain der Gal. Kreditbank finden sich außer den genannten Gängen noch die Gänge *a b c d e f*.

Die zwei ersten laufen fast parallel ha 3 mit einer Abbiegung im nordöstlichen Verlaufe auf ha 4—5. Ihre Entfernung beträgt 17 m. Ihr Einfallen gegen NO beträgt $50\text{—}60^\circ$. Ein Gang *c* mit entgegengesetztem Einfallen verbindet die beiden. Ihres regelmäßigen Verlaufes sowie ihres Reichtums wegen (*a* ist über 2 m mächtig) werden sie Hauptgänge genannt.

Auf grund zahlreicher Observationen und Vermessungen im Bereiche der Gruben konnte man den Versuch machen, alle bekannten Gänge auf ein gemeinschaftliches Horizont von 260 m zu verlegen. Man ersieht daraus, daß die Gänge ein System bilden, indem die auf verschiedenen Gruben aufgeschlossenen Gänge sich miteinander verbinden lassen. Es wäre somit auf dem heute exploitierten Terrain ein Längsgang vorhanden (A), der durch ein System von Quergängen gekreuzt wird.

Nehmen wir an, daß dasselbe System auch außerhalb der gegenwärtigen Wachsgruben zum Ausdruck kommt, so müssen wir den weiteren Verlauf des Längsganges gegen NW, respektive gegen SO

suchen. Die gegenwärtig aufgelassenen Wachsgruben im nordöstlichen Teil von Boryslaw, auch die in Wolanka, exploitierten wahrscheinlich die Quergänge.

Unsere Observationen zusammenfassend kommen wir zu dem Schlusse, daß die Boryslawer Wachsfelder ein stark disloziertes Terrain bilden. Die Feststellung von zahlreichen Sprüngen berechtigt uns zur Annahme, daß die Gänge Dislokationsspalten und zwar sowohl Sprung- wie Wechselklüften entsprechen.

IV.

Die Ölgruben.

Die gegenwärtig in Boryslaw erschlossenen Ölfelder erstrecken sich auf einer Länge von 2·75 km (Tustanowice nicht mit einbegriffen) in der Richtung von NW gegen SO. Die Breite der Ölzone beträgt 1·4 km. Gegen NW schneidet das Tal des Ratoczyna-Baches die produktiven Ölfelder ab von einer Zone, wo zwar dieselben Schichten durch Bohrungen konstatiert wurden, wo aber bisher keine nennenswerte Menge Öl erschlossen ist. Eine Linie, die von den Bohrlöchern des D. Fanto in Wolanka, der Postgasse in Boryslaw parallel verläuft, scheint die nordöstliche Grenze des produktiven Ölfeldes zu bilden. Weder durch das Bohrloch Stanislaw, das zu einer Tiefe von 1003 m hinabgetrieben wurde, noch durch das 835 m tiefe Bohrloch Nr. II der Akt.-Ges. für N-Industrie, noch durch das bis 657 m reichende Nr. IV derselben Gesellschaft, die alle nördlich von dieser Linie gelegen sind, gelang es, die Ölregion zu erreichen.

Gegen SO verlaufen die Boryslawer Ölfelder gegen Tustanowice, gegen SW, d. h. gegen das Gebirge zu, ist die Grenze der Boryslawer Ölfelder noch nicht konstatiert worden. Kein Bohrloch in dieser Richtung blieb produktionslos, wenn es nur bis zur entsprechenden Tiefe abgeteuft wurde.

Trotz der großen Mannigfaltigkeit in der Führung der Journale bei den zahlreichen Grubenleitungen der Boryslawer Ölgruben kann man sich leicht überzeugen, daß man in der ganzen Zone in einem ziemlich gleichartigen Schichtensysteme arbeitet.

Die durchteuften Schichten sind graue, manchmal braune Schiefertone, und wechseln mit Sandsteinen ab. Diese sind meist feinkörnig, grau oder grünlich, hie und da werden Konglomerate no-

tiert. Was in den Bohrjournalen als Ton oder Schiefer bezeichnet wird, ist in der Regel Schieferton.

Als Beleg für die Schichtenfolge mag ein beliebiges Beispiel aus den Bohrjournalen dienen. Wir geben hier das Profil aus dem Bohrloche Nr. 6 der galiz. Sparkasse an.

Bis	5 m	Schotter,
"	38 "	Ton,
"	80 "	Sandstein,
"	110 "	Ton mit Sandstein und Salz,
"	142 "	Ton mit Salz,
"	160 "	Schieferton, bei 156 m Wachs,
"	161 "	Sandstein,
"	200 "	Ton mit Salz,
"	225 "	Ton mit Sandstein,
"	232 "	Ton mit Wachs,
"	244 "	Ton,
"	254 "	Ton mit Sandstein,
"	337 "	Schieferton,
"	350 "	Ton mit Sandstein,
"	360 "	Schieferton,
"	367 "	Ton mit Wachs,
"	450 "	Schieferton,
"	480 "	Ton,
"	497 "	Schwarzer Schiefer, Ölsuren, Gase,
"	515 "	Sandstein mit schwarzem Schiefer,
"	520 "	Sandstein.
"	540 "	Ton,
"	575 "	Schieferton,
"	576 "	Schwarzer Schiefer,
"	590 "	Tone, Ölsuren,
"	617 "	Schwarzer Schiefer,
"	631 "	Sandstein, Ölsuren,
"	638 "	Schwarzer Schiefer,
"	648 "	Ton.
"	700 "	Sandstein, Ölsuren,
"	713 "	Sandstein mit schwarzen Schiefeln, Ol,
"	723 "	Sandstein,
"	725 "	Sandstein mit Ton,

Bis 731 m	Sandstein, Ölspuren,
„ 746 „	Sandstein mit schwarzen Schiefern,
„ 751 „	Schwarzer Schiefer, Öl.
„ 761 „	Öl, Sandstein.

Die Bemerkung „mit Salz“ will nur sagen, daß der Bohrschmand aus betreffender Tiefe nach Verdunstung des Wassers sich mit weißer Salzkruste bedeckte. Es ist mir nicht bekannt, daß man im Bohrschmande je Steinsalz gefunden hätte. Das Auftreten „des Salzes“ und „des Wachses“, soweit dieselben getroffen wurden, ist äußerst irregulär. Nachstehend lassen wir als Beispiel die betreffenden Tiefen aus einigen Bohrlöchern der „Karpaten-Akt.-Gesellschaft“ folgen, in denen man Salz und Wachs getroffen hat. In der dritten Rubrik wird das Auftreten der schwarzen Schiefer angegeben, die allein in der einförmigen Schichtentolge eine Orientation ermöglichen.

Karpaten-Akt.-Gesellschaft.

Bohrloch Nr. 2.			Bohrloch Nr. 4.		
Salz m	Wachs m	Schwarzer Schiefer m	Salz m	Wachs m	Schwarzer Schiefer m
94—117			105		50—55
200	171—196			150—410	374—395
250				448	
290				503	
380				544—559	
Bohrloch Nr. 3.			Bohrloch Nr. 5.		
100—110					
	126—136		80		
	243—250		110		
	263		133		
	278		186		
	292		220		
	315			230—320	350
251	330—388			376	
	489—490				

Bohrloch Nr. 6.

Salz	Wachs	Schwarzer Schiefer
110	121	
	156	
	169	
183—190	183—190	178—192
	205	
	220	216—219
	226	500—550

Bohrloch Nr. 10.

Salz	Wachs	Schwarzer Schiefer
50—100		
135		
168—190	160—162	
	248	
	262—264	
	291	
	300—324	
	381	
	430	480—522
		602—603

Bohrloch Nr. 7.

40—70	
145	96
157—165	133—138
185	
200	230—250
280	265—287
295	
	301—310
	330—345

Bohrloch Nr. 13.

100		
180		
240	248—278	356—368
		515—526
		555—579

Bohrloch Nr. 14.

380—395	120	
455—483	180	
505—520	240	
	340	480—555
	693	

Bohrloch Nr. 9.

144		21—25
156		
181		
236	250—258	235—250
325	297	
		500—503
		514—516

Bohrloch Nr. 15.

70—80		
110		
140		
170—190		
350—355		
		375—584
		676—688

Bohrloch Nr. 28.

Bohrloch Nr. 39.

Salz	Wachs	Schwarzer Schiefer	Salz	Wachs	Schwarzer Schiefer
210	150—175		140		
	250		185—195		
		712—750	350		415—448
				520	
					586—608
					672—675
					750—752

Auf grund von über 160 Bohrjournalen und der gesammelten Bohrschmandproben gelangte ich zu folgenden Ergebnissen:

Die Hauptmasse der Boryslawer Schichten bilden mit grünlich-grauen, feinkörnigen Sandsteinen wechsellagernde, graue Schiefer und Schiefertone. In den oberen Horizonten werden hie und da auch braune oder schwarze Schiefer notiert. Diese stellen sich in den tieferen Horizonten regelmäßig und da auch in größerer Mächtigkeit ein. Alle diese Bildungen gehören den Dobrotower Schichten an.

Typischer „Salzton“ konnte in der Gegend der ruthenischen Kirche in einigen Bohrlöchern bis zur Tiefe von 200 m verfolgt werden. Sonst bildet er in Boryslaw nur unregelmäßig begrenzte Flecken und reicht nicht tief hinunter.

Es lassen sich auf grund der vorhandenen Bohrjournale keine verfolgbaren Horizonte in den Dobrotower Schichten ausscheiden. Nur die schwarzen Schiefer der tieferen Regionen haben sich als ein regelmäßig auftretendes Horizont feststellen lassen. In ihnen, oder gleich unter ihnen erstreckt sich der Hauptölhorizont von Boryslaw. Die mit diesen Schiefern wechsellagernden, harten, kieseligen, stark geklüfteten Sandsteine veranlassen größere Ausbrüche, und darunter kommt der Ölsandstein vor.

Nach dem Auftreten dieser Schiefer und der regelmäßigen Ölproduktion kann man in der Mitte der Boryslawer Ölzone ein sanftes Einfallen des Ölhorizontes mit 20° gegen Süden wahrnehmen, in der Weise, daß z. B. das Ölhorizont in Nr. 47 der Karp. Akt.-Ges. in 600 m auf einer Strecke 0·5 km gegen Süden bis 800 m Tiefe regelmäßig hinabsteigt. Weiter gegen Süden vertieft sich das Ölhorizont mehr plötzlich bis zur Tiefe von gegen 1000 m (Nadzieja

917 m, Zgoda 1040, Szczęść Boże 1014, Grymajło 1000 m). In noch weiter gegen Süden gelegenen Bohrlöchern gelang es, das Öl wiederum in geringerer Tiefe zu erreichen (Aniela 900 m, Lenartowicz gegen 850).

Es werden in Borysław mehrere Ölhorizonte angenommen, unter denen der tiefste mit mächtig entwickelten schwarzen Schiefern in Verbindung steht und das Hauptölhorizont bildet, auch regelmäßig verläuft, während die oberen in verschiedenen Höhen und Schichten auftreten, auch eine verschieden starke Produktion liefern.

Der Umstand, daß sehr oft ein Bohrloch schon in den oberen Horizonten ziemlich starke Öl- und Gasausbrüche bekommt, während das nächste in betreffender Tiefe kaum schwache Ölsuren aufweist, läßt darauf schließen, daß das Vorkommen des Öls in den oberen Horizonten auf die steil aufsteigenden Klüfte zurückzuführen ist. Auf das Vorhandensein der Klüfte kann man auch aus der Verteilung der Wachs- und Salzvorkommen schließen. Vergleicht man die Bohrjournale einer Gruppe der Bohrlöcher, so bemerkt man leicht, daß während das tiefe Hauptölhorizont und die damit verbundenen schwarzen Schiefer ziemlich regelmäßig verlaufen, das Öl der oberen Horizonte, Salz und Wachs vorkommen sich ganz unregelmäßig verhalten und keinen Zusammenhang mit der Schichtenfolge merken lassen.

Das Liegende der Ölhorizonte der Dobrotower Schichten ist bisher noch nicht überall festgestellt worden. Der Vergleich der in den tiefsten Horizonten vorkommenden Gesteine und ihrer Schichtenfolge mit den Gesteinen und der Schichtenfolge in der Mitte der Menilitschiefermulde von Schodnica beweist, daß die tieferen Horizonte von Borysław bereits in die hangende Partie der Menilitschiefer eingreifen. Das Liegende derselben, die Hornsteine, sind erst in letzter Zeit auf der Grube Klaudius angefahren worden, wo aus der Tiefe von 1079 m ein Ölausbruch zahlreiche Bruchstücke von Menilithornsteinen heraufbeförderte.

V.

Die Tektonik der Randzone und Schlussbemerkungen.

Auf grund der oben geschilderten Verhältnisse kann man den tektonischen Bau des Karpatenrandes bei Borysław näher beurteilen.

Zwischen den den Kamm bildenden massigen (Jamna-)Sandstei-

nen und den nördlichen Menilitschiefern kommen überall Hieroglyphen-Sandsteine zum Vorschein, die einen gegen N. überkippten und verschieden zusammengedrückten Sattel bilden, auf den vom Süden her die Jamna-Sandsteine überschoben sind. Dieser Bau ist am besten im Popiele tale zu sehen. An den nördlichen Sattelflügel der Hieroglyphen-Schichten lehnen sich die gefalteten, sandigen Schiefer, an den südlichen die massigen Sandsteine; die dünneren Bänke zwischen den letzteren tragen auf der unteren Seite (ihr Verflachen ist südlich mit 10—20°) manchmal dicke Hieroglyphen, was dafür spricht, daß sie nicht überkippt sind. An dem rechten Bachufer sieht man oben im Steinbruche dicke Bänke dieser Sandsteine 70 m über der Talsohle mit 10° südlich einfallen. Senkrecht darunter im Bachbette liegen sandig mergelige Schiefer, weiter südlich die Hieroglyphen-Schichten, die noch 300 m weiter südlich reichen als die oben gelegenen Ausbisse des Jamna-Sandsteines. (Vergl. Profil über Popiele).

Die Grenze zwischen den Jamna-Sandsteinen und den Hieroglyphen-Schichten ist somit als eine schiefe, gegen S. geneigte Überschiebungsfläche aufzufassen (L_2).

Auch die Grenze zwischen den Menilitschiefern und den nördlich anstoßenden Bildungen ist eine tektonische Grenze.

Wir haben bereits betont, daß an die Menilitschiefer von Norden her verschiedene Bildungen anstoßen, wie Salztone, harte und mürbe Sandsteine oder Schiefer. Wir haben somit auch mit einer Überschiebung der Menilitschiefer über den jüngeren Sedimenten zu tun.

Ein im Ratoczyna-Walde abgeteuftes Bohrloch der Akt.-Gesell. für N.-Industrie hat für dies Verständnis der tektonischen Verhältnisse von Boryslaw prinzipielle Bedeutung. Es ist 150 m über der Talsohle am Rande des massigen Sandsteines angelegt, bis zur Tiefe von 1054 m abgeteuft worden und hat folgende Schichten durchbohrt:

Bis	14 m	harter Sandstein,
"	15 "	Tonschiefer,
"	26 "	harter Sandstein,
"	76 "	Tonschiefer mit Sandsteinen,
"	82 "	harter Sandstein,
"	137 "	Tonschiefer mit Sandsteinen,
"	147 "	bläulicher Tegel,

Bis	150	m	Tegel mit Sandstein,
"	155	"	harter Sandstein,
"	186	"	Tonschiefer mit Sandstein,
"	188	"	Sandstein,
"	204	"	Tonschiefer mit Sandstein,
"	216	"	Sandstein,
"	225	"	bläulicher Tegel,
"	229	"	Sandstein.
"	293	"	bläulicher Tegel,
"	415	"	bläulicher Tonschiefer, (bei 308 Gase u. Ölspuren).
"	419	"	Sandstein,
"	449	"	bläulicher Schiefer,
"	470	"	Sandstein,
"	477	"	Schiefer mit Sandstein,
"	506	"	bläulicher Tegel,
"	531	"	Tegel mit Sandstein,
"	542	"	Ton mit Salz, Ölspuren,
"	547	"	bläulicher Tegel mit Sandstein,
"	550	"	bläulicher Tegel,
"	556	"	Tegel mit Sandstein-Wachs,
"	564	"	Tegel mit Salz,
"	569	"	grüner Tegel mit Sandstein,
"	574	"	Sandstein mit Tonschiefer,
"	580	"	Tonschiefer mit Sandstein,
"	586	"	Tonschiefer,
"	592	"	grauer Schiefer mit Sandstein,
"	597	"	Sandstein,
"	611	"	Sandstein mit Schiefer,
"	619	"	Sandstein,
"	627	"	Schiefer mit Sandstein,
"	649	"	grauer Schiefer,
"	651	"	Schiefer mit Sandstein,
"	658	"	grünlicher Schiefer,
"	676	"	Sandstein,
"	685	"	Schiefer mit Salz.
"	692	"	Schiefer mit Sandstein, Gas,
"	694	"	grünlicher Schiefer,
"	701	"	Sandstein mit Schiefer.
"	702	"	Tegel mit Salz, Gase,

Bis	715	m	Schiefer mit Sandstein.
"	720	"	Sandstein,
"	728	"	Tegel,
"	731	"	brauner Schiefer, Ölspuren,
"	734	"	Sandstein,
"	740	"	brauner Schiefer,
"	743	"	Sandstein,
"	748	"	brauner Schiefer,
"	752	"	Sandstein,
"	756	"	Sandstein mit verkohlten Pflanzenresten,
"	761	"	Sandstein,
"	770	"	brauner Schiefer,
"	810	"	grauer Schiefer, bei 777 Ölspuren und Gase,
"	822	"	Schiefer mit Sandstein,
"	824	"	Sandstein. Ölspuren und Gase,
"	828	"	grauer Schiefer,
"	835	"	Schiefer mit Sandstein, Ölspuren und Gase,
"	841	"	grauer Schiefer,
"	847	"	Schiefer mit Sandstein,
"	876	"	grauer Schiefer,
"	907	"	Schiefer mit Sandstein, bei 876 Gase,
"	910	"	brauner Schiefer,
"	915	"	grauer Schiefer mit Sandstein,
"	919	"	brauner Schiefer,
"	935	"	grauer Schiefer, bei 925 Gase.
"	970	"	Schiefer mit Sandstein, bei 935 Gase,
"	1050	"	Schiefer und Sandstein.

Das Bohrloch hat zwar kein Öl geliefert, es hat dennoch eine große Bedeutung.

Es waren darin bis 26 in wahrscheinlich Jamna-Sandsteine durchteuft, darunter wurden eocäne Hieroglyphen-Schichten getroffen, aus denen die Bohrung bei 530 m in salzführende Schichten geriet. Ob es Salztone waren, ist nicht sicher, es sind darin aber analog zu Boryslaw Gase und Ölspuren (bei 551) getroffen worden. Nachher wurden graue Schiefer und Sandsteine, analog den Dobrotower Schichten Boryslaws, durchteuft. Es wurden gegen das Liegende dieser Bildungen an mehreren Stellen braune Schiefer getroffen und bis zur Sohle Gase und Ölspuren gefunden.

Die Bohrung ist somit aus dem Jamna-Sandstein, respektive aus den Hieroglyphen-Schichten, in die Dobrotower Schichten geraten, ohne die Hornsteine und Menilitschiefer zu berühren, die nördlich davon eine breite Zone bilden.

Auch die gegen Süden vorgeschobenen Bohrlöcher Boryslaws haben diese Tatsache bestätigt. Die in der Menilitschieferzone angelegten Bohrlöcher der Akt.-Ges. Schodnica haben unter diesen Gebilden die Boryslawer Schichten getroffen. Das Bohrloch Nr. 1 durchbohrte bis 252 m Menilitschiefer, in 262 m fand man Tonschiefer mit Salz, darunter graue Schiefer und Sandsteine mit seltenen Einlagerungen brauner Schiefer, bei 979 m begannen braune Schiefer und Sandsteine, typisches liegendes Horizont der Boryslawer Ölterraine. Nr. 2 derselben Gesellschaft durchbohrte die Menilitschiefer bis 149 m, dann graue Tonschiefer mit Salz (258—362), tiefer graue Schiefer und Sandsteine. Nr. 3 durchteufte die Menilitschiefer bei 175 m, Salz wurde bei 273 m bemerkt, unterhalb 300 m fand man nur graue Schiefer und Sandsteine.

Das Bohrloch Nr. 1 der Grube „Albert Fauck“ durchbohrte bis 240 m zuerst schwarze, dann grüne und schwarze Schiefer, was dafür spricht, daß an der Grenze der Hieroglyphen-Schichten und der Menilitschiefer sich stärkere Störungen finden, dann durchfuhr es graue Schiefer und Sandsteine und erbohrte bei 990 m das liegende Horizont der braunen Schiefer.

Von den weiter südlich gelegenen Bohrlöchern ist das Bohrloch „Segal und Zeiler“ an der Grenze der grauen mergeligen Schiefer und der Hieroglyphen-Schichten angelegt. Bis 280 m durchteufte man typische Hieroglyphen-Schichten, grüne Schiefer und dünne Sandsteine. Bei 325 m wurden schwarze Schiefer bemerkt. Die kaum einige Meter mächtige Bank kann keineswegs das Menilitschiefer-Horizont von Boryslaw repräsentieren. Es kann dies entweder eine Einlagerung brauner Schiefer in den Dobrotower Schichten sein oder mit größerer Wahrscheinlichkeit ein Rest von über den Dobrotower Schichten geschleppten Menilitschiefern. Darunter wurden nur graue Schiefer und Sandsteine durchteuft.

Das in der Nähe liegende Bohrloch „Wiara“ stieß überhaupt auf keine Spur von Menilitschiefern. Bis 270 m ging der Bohrer durch grüne Schiefer und Sandsteine (Hieroglyphenschichten), dann kamen graue Schiefer und Sandsteine. Das südlichste, in den Hie-

roglyphen-Schichten angelegte Bohrloch „Ural“ durchteufte dieses Gestein bis 450 m, stieß bei 460 m auf Salz, dann auf typische Dobrotower Schichten.

Alle diese Bohrlöcher beweisen, daß die randlichen Menilitschiefer wurzellos sind, nicht tief hinabreichen und samt den Hieroglyphen-Schichten und wenigstens einem Teile der massigen Sandsteine wie über die Dobrotower Schichten gegen Norden überschoben sind.

Die Tragweite der Feststellung dieser Tatsachen liegt darin, daß sie die folgenden Schlüsse rechtfertigen:

a) Auch bei weiter südlich, wenigstens im Bereiche der Hieroglyphen-Schichten angelegten Bohrungen, kann man mit Zuversicht erwarten, darunter, vielleicht in etwas größerer Tiefe, die Boryslawer Öl-Horizonte zu treffen.

b) Wenn man menilitische Hornsteine antrifft (was bei eventueller Bohrung nach tieferen Ölhorizonten zu erwarten ist), braucht man Wasser in den Menilitschiefern nicht zu befürchten. Die liegenden Menilitschiefer sind nämlich von den zutage liegenden vollständig getrennt, treten nirgends zutage und sind von den südlich liegenden Jamna-Sandsteinen durch die undurchlässigen Dobrotower Schichten abgeschlossen.

Wir haben somit in dem randlichen Höhenzuge bei Boryslaw zwei Überschiebungen konstatiert. Davon ist die nördliche in ihrer Anlage älter und hat die späteren Bewegungen bestimmt.

In Anlage verlief sie und ihr tieferer Teil verläuft auch heute weiter südlich im Bereiche von Mraźnica als mächtiger Abbruch, an dem entlang die ufernahen Sedimente (Hieroglyphen-Schichten, Menilitschiefer, Dobrotower Schichten) abgestürzt sind.

Die Ursache dieser Senkung ist nicht in tangentiellen Spannungen zu suchen, sondern in vertikalen Bewegungen, die den Absturz der randlichen Teile der podolischen Platte verursacht haben. Die Zeit dieser Senkung muß vor die Periode der Ablagerung der miocänen Salztone verlegt werden, die Bewegungen dauerten aber wahrscheinlich länger fort und haben die Transgression des miocänen Meeres über den abgestürzten Karpatenrand verursacht.

Erst nach der Ablagerung der Salztone während der Epoche der stärksten Faltung der Karpaten hat die tangentielle Bewegung ein Überschreiten des Bruches und des sinkenden Vorlandes von den von Süden her gepreßten und gefalteten Massen bewirkt.

Die massigen Sandsteine, die weder geeignet waren, sich leicht

falten noch zusammenpressen zu lassen, haben bei dieser Bewegung die vorliegenden, dünnbankigen Hieroglyphen-Schichten und Menilitschiefer gefaltet und vorgeschoben und sind teilweise selber über die Hieroglyphenschichten übergeschoben worden.

Wie tief diese Überschiebung hinabreicht, ist schwer zu ermitteln. In der randlichen Zone findet man unter den Menilitschiefern in 100—200 m die Dobrotower Schichten; in dem Bohrloch von Popiele (im Walde, 150 m über der Talsohle) beginnen die Dobrotower Schichten bei 574 m. In den oben angegebenen Bohrlöchern in Boryslaw wurden die Dobrotower Schichten zwischen 300—400 m angebohrt.

Der von den vorgeschobenen Massen gegen das Vorland ausgeübte Vorstoß mußte selbstverständlich auch in diesen die Spuren seiner Wirkung in Form von Spaltenbildungen und Verschiebungen hinterlassen.

Zweierlei Spalten lassen sich feststellen:

a) Längsspalten, parallel zum Streichen der Schichten. Sie können auch mit Recht als Ausdruck der vertikalen Spannungen gelten, die die Senkung des Vorlandes bewirkten, und sie reichen wahrscheinlich tief hinab. Sie können aber auch teilweise als kleinere, durch den südlichen Druck entstandene Brüche und Wechselverschiebungen gedeutet werden,

b) Querspalten, ungefähr senkrecht zum Streichen, parallel zur Schubrichtung.

Der Anstoß von Süden konnte schon aus dem Grunde nicht gleichmäßig sein, weil die massigen Sandsteine eine ungleich breite Zone von Hieroglyphen-Schichten und Menilitschiefern vorschieben mußten, zu deren Zusammenpressung und Faltung an verschiedenen Stellen ein ungleicher Kraftaufwand notwendig war.

Diese Differenzen in der Kraft des Anstoßes mußten in dem angestoßenen Vorlande die Bildung von parallel verlaufenden Spalten und Blattverschiebungen verursachen. Die Tiefe, bis zu welcher diese Spalten hinabreichen, muß der Tiefe der geschobenen Massen entsprechen.

Längs dieser Spalten und Brüche wurden die Schichten sowohl in horizontaler wie auch in vertikaler Richtung verschoben, und darin soll man die Ursache von so vielen Überraschungen bei der Exploitation suchen.

Gegen Westen, gegen Rałocznyna zu, existiert wahrscheinlich eine Reihe von treppenförmig verlaufenden Senkungen. Auf der Grube „Sroczyński“ wurde im Bohrloch Nr. 1 Öl in einer Tiefe von 710—720 m, in dem weiter westlich gelegenen Nr. 2 in 780—900 m angebohrt. Die noch weiter westlich angelegte Bohrung des T. Łaszcz fand erst bei 960 m stärkere Ölsuren — und an dem Bache Rałocznyna ist bis 1000 m das Öl noch nicht erreicht worden.

Die Bohrung von Sulimirski et Co. am linken Ufer des Rałocznyna-Baches legt die Vermutung nahe, daß hier auch horizontale Verschiebungen vorhanden sind. In dem betreffenden Bohrloch wurden bis 23 m Menilitschiefer durchteuft, die in der unmittelbaren Umgebung auch zutage treten, während in den relativ südlicher platzierten Bohrlöchern am rechten Ufer des Baches keine Menilitschiefer angetroffen wurden.

Längs dieser sich kreuzenden Spalten wurden die Dobrotower Schichten Boryslaws in verschiedener Weise disloziert, die miocänen Salztone, soweit sie darüber lagerten, zusammengepreßt, und verschiedenartig zwischen die obersten Lager der Dobrotower Schichten eingepreßt, respektive von überschobenen älteren Massen überlagert.

In der Epoche ihrer Bildung brauchten die Spalten, besonders die Querspalten, die dem Drucke parallel verliefen, nicht sofort geschlossen zu werden, und auch wenn sie nicht offen blieben, so füllten sie sich mit lockeren Trümmern der die Wände bildenden Gesteine.

In diesem Stadium waren die Spalten den Wässern zugänglich, die die nachbarlichen Salztone auslaugten und in den Spalten als Sole kreisen und die benachbarten Sandsteine damit imprägnieren konnten. Andererseits stiegen aus tiefer hinabreichenden Spalten, Öl und Gase auf. Mit der Zeit schlossen sich die Spalten oben und die Kommunikation mit den Tagwässern wurde unterbrochen. Aus den in den Spalten eingeschlossenen Solen kristallisierte sich Salz und Gips an den Wänden aus, und es finden sich öfters Öltropfen und Gase in den Kristallen eingeschlossen.

Das Aufsteigen der Gase und des Öls aus den Klüften mußte das definitive Abschließen der Spalten gegen unten verhindern, denn noch heute sieht man diese auf demselben Wege aufsteigen. Beim Durchdringen des Öls durch die gelockerten, die Spalten erfüllenden Gesteinstrümmer (*lep*) konnten sich darin die Paraffine absetzen,

(sowie sie sich auch heute in Rohrleitungen absetzen) und es konnten sich auf diese Weise Wachsgänge bilden.

Da das Boryslawer Öl, auch das aus größten Tiefen stammende, immer paraffinhaltig ist, so ist die Frage, ob und auf welche Weise das Paraffin aus leichteren Kohlenwasserstoffen entstehen kann, für die Frage der Entstehung der Wachsgänge ohne Belang. Ob und welche Rolle die Salzlösungen dabei spielten, ließe sich nur auf grund von Laboratoriums-Experimenten entscheiden. Die bisherigen Anschauungen über diese Frage sind von J. Berlinerblau kritisch erörtert worden.

Die in den Bohrlöchern bezüglich des Auftretens von Wachs gemachten Wahrnehmungen bestätigen unsere Anschauungen über die tektonischen Verhältnisse Boryslaws und das Vorkommen von Erdwachs.

Überblickt man die Daten der wenigen, oben angegebenen Bohrlöcher, so gelangt man zur Überzeugung, daß sowohl das horizontale wie das vertikale Auftreten von Erdwachs keineswegs für das lagerförmige Vorkommen desselben spricht. Sogar in dieser Zone Boryslaws, wo Erdwachs sehr reichlich vorkommt, finden sich nicht selten Bohrlöcher, wo überhaupt kein Erdwachs getroffen wurde, und dies wäre einfach unmöglich, wenn Erdwachs in Lagern vorkäme.

Wir können uns aus diesen Zusammenstellungen überzeugen, daß sowohl Salz wie Erdwachs in den oberen Horizonten viel häufiger auftreten, daß sie unterhalb 400 m ziemlich selten notiert werden, obwohl sie allenfalls bis 700 m hinabreichen. Aus der Karte der Gänge in Erdwachsgruben ersehen wir, daß die Mehrzahl den Quergängen angehört. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß überhaupt die Mehrzahl der Erdwachsfunde an die Querspalten geknüpft ist, deren Tiefe durch die Tiefe der überschobenen Massen bedingt und begrenzt ist.

Das Vorhandensein der Längsspalten auf dem Gebiet der Erdwachsgruben sowie auch die diesen parallele Überschiebungslinie berechtigt zur Annahme von Längsspalten auch auf dem übrigen Teil der Gebiete von Boryslaw. Die Wechselverschiebungen längs derselben können am besten jene manchmal rapiden Differenzen in der Tiefe des Ölhorizontes erklären, die in der Richtung von N. gegen S. auftreten.

Ohne uns mit der Frage nach der Entstehung des Erdöls zu

beschäftigen, können wir aus unseren Betrachtungen folgende Schlüsse ziehen:

a) Das Hauptlager des Öls in Boryslaw ist an die untere Partie der Dobrotower Schichten (unteroligocän) geknüpft, die unmittelbar über den Menilitschiefern lagern.

b) Das in den oberen Horizonten auftretende Öl ist aus Spalten emporgestiegen und hat die oberen Sandsteine teilweise imprägniert. Dadurch ist zu erklären, daß manches Bohrloch schon in den oberen Horizonten Ölproduktion (aus der Spalte) erhielt, während das nachbarliche in entsprechender Tiefe nur Spuren nachwies.

c) Das Boryslawer Erdöl und Erdwachs steht in keinem genetischen Zusammenhange mit der dortigen miocänen Salzformation und soweit es darin auftritt, befindet es sich auf sekundärer Lagerstätte.

d) Das Auftreten des Erdwachses steht in keinem Widerspruch mit der Annahme, daß es aus Erdöl entstanden ist, im Gegenteil sprechen die Vorkommenverhältnisse dafür.

An die Tatsache der randlichen Überschiebung knüpft sich eine in jeder Hinsicht interessante Frage, wie groß diese Überschiebung ist.

Eine entscheidende Antwort würde sich nur aus einer Reihe von Bohrungen in der südlichen Richtung ergeben, ein gewisses Licht kann aber vielleicht auf diese Frage von einer anderen Seite geworfen werden.

Dr. Stefan Freund, Grubenbesitzer in Boryslaw, verdanke ich eine Reihe der unten angeführten Analysen nebst interessanten Bemerkungen darüber.

Die Analysen waren zu praktischen Zwecken unternommen worden, sie haben aber den Vorteil, daß sie alle in einer Richtung und nach demselben Muster ausgeführt sind und deshalb ein bequemes Vergleichsmaterial darstellen.

Die folgenden Worte entnehme ich der brieflichen Mitteilung Dr. Freunds.

— Wenn man von einer komplizierten, wissenschaftlichen, langwierigen Untersuchung absieht und lediglich mit Hilfe der einfachen fraktionierten Destillation untersucht, so kann die Identität der Erdöle festgestellt werden:

a) durch Vergleich der spezifischen Gewichte der korrespondierenden Hauptfraktionen (z. B. 150—200° C, 200—250° C etc.; (die spezifischen Gewichte der Benzinfraktionen, die auch von Zufälligkeiten abhängen, sind weniger maßgebend),

b) durch Vergleich der Eigenschaften der Destillationsrückstände.

Bei Berücksichtigung dieser Punkte sehen wir, daß das Öl der „Wiara“-Grube genau mit dem normalen Boryslawer übereinstimmt und daß die Bohrlöcher 1 und 2 Dr. Tenner's und Themis in Mraźnica auch analog sind. Die spezif. Gewichte der Hauptfraktionen stimmen ziemlich genau überein, der Destillationsrückstand ist bei allen stark paraffinhaltig und von demselben Typus. (Das sp. Gewicht des Rückstandes wurde eben wegen des starken Paraffin-gehaltes nicht bestimmt).

Hingegen haben bei den Bohrlöchern Nowak's und Gartenberger's in Mraźnica die Hauptfraktionen viel höhere sp. Gewichte. Der Destillationsrückstand ist paraffinfrei und von bezeichnend hohem Teergehalt.

Die Destillationen wurden im Fraktionskolben ausgeführt. Die Erwärmung über einem Heizkranz mit vielen kleinen Flämmchen vorgenommen. Das Thermometer hing in den Dämpfen; nach jeder Fraktion ließ man die Temperatur wiederholt sinken und wieder aufsteigen. Teergehalt wurde folgendermaßen bestimmt: 30 cm³ Rückstand in 30 cm³ Benzin (spez. Gew. 0.700) gelöst und dann mit 9 cm³ Schwefelsäure von 66° B geschüttelt. Die Volumzunahme der Schwefelsäure wird als Teergehalt angenommen und in % des untersuchten Rückstandes (in unverdünntem Zustande) ausgedrückt. —

Das Öl der Gruben: Dr. Tenner's und Themis in Mraźnica zeigen somit nach Dr. Freund entschieden der Boryslawer Typus.

Von den Gruben, aus denen weiter unten die Analysen folgen, liegt die Grube Dr. Freund's fast in der Mitte der Boryslawer Zone, die Wiara-Grube an dem südlichen Rande Boryslaw's, und das Bohrloch ist, wie wir es schon oben betont haben, im Bereiche der Hieroglyphen-Schichten situiert. Die Gruben des Dr. Tenner und Themis liegen in Mraźnica in der nördlichen Zone im Bereiche der Inoceramen-Schichten, südlich vom Zuge der massigen Jamna-Sandsteine fast 2 km in Luftlinie südlich von der Wiara-Grube entfernt.

Die Nowak-Grube liegt am südlichen Ende von Mraźnica am nördl. Fuße des Dział-Rückens. Zutage treten hier Hieroglyphenschichten.

Ungefähr in der Mitte zwischen der Nowak-Grube und der Tenner-Grube etwas abseits liegt die Grube Gartenberg's in Mraźnica.

Die randliche Überschiebung ist eine bewiesene Tatsache, in Popiele ist ihre bisher erkannte Breite auf 500 m festgestellt worden. Zeigt nun das Öl der Tenner- und Themis-Grube den Boryslawer Typus, während 1 km weiter südlich in der Nowak-Grube ein anderer Typus vorkommt, so erscheint der Schluß wohlberechtigt, daß die Überschiebung viel breiter ist, daß sie bis in die Mitte von Mraźnica reicht, daß somit bis dahin unter den Janna- und Inoceramen-Schichten in der Tiefe Dobrotower Sandsteine vorkommen.

Diesen Schluß stellen wir vorläufig nur als Hypothese hin. Die von uns bei der Untersuchung befolgte Methode bedarf noch der Kritik. Wir warten auch mit den theoretischen Folgerungen, die sich aus dieser Hypothese ergeben, bis zu der Zeit, wo die Bohrungen, die nach den letzten Resultaten gewiß weiter südlich vorschreiten werden, unserer Hypothese eine faktische Basis bieten.

Grube «Dr. Freund» in Boryslaw.

Bohrloch Nr. 2 „Ida“. Muster 31/I 1905. Sp. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ = 0.8625.

Stockpunkt $+18^{\circ}\text{C}$.

Zur Destillation 620.5 gr.

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.	Gramm	%	Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ und Flammpunkt nach Abel			
48—110	20.4	3.3	0.7054			
110—120	10.5	1.7				
120—130	11.3	1.8				
130—140	12.5	2.0				
140—150	9.6	1.4				
150—200	56.0	9.0	0.7815; 19°C Abel	0.7945	0.8085 33°C Abel	0.8145 35.5°C Abel
200—250	52.0	8.4	0.8063	26.5 $^{\circ}$ Abel		
250—300	73.5	11.8	0.8300			
300—320	33.9	5.4	0.8465		0.8115 30°C Abel	0.8092; 24°C Abel
Rückstand über 320	333.5	53.8			0.8063; 14°C Ab.	
	613.2	98.6				

Eigenschaften des Rückstandes.

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$ = 5' 16'' = 5.9 Engler.

Stockpunkt $+34.5^{\circ}\text{C}$.

Teergehalt 33.3%.

Flammpunkt in Schale 167°C .

Grube «Dr. Freund» in Boryslaw.

Bohrloch Nr. 3 „Adela“. Muster 23/I 1905. Sp. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C} = 0.8575$.
 Stockpunkt $+20.5^{\circ}\text{C}$. Zur Destillation 620.0 gr.

Temperatur in °C.	Gramm	%	Spez. Gew. bei + 15° C und Flammpunkt nach Abel						
44—110	8.5	1.3							
110—120	6.9	1.1							
120—130	7.6	1.2							
130—140	6.5	1.0							
140—150	11.5	1.8							
150—200	57.5	9.2	0.7806; 15° C Abel	0.7935	0.8073 32.5° C Ab.	0.8135 32.5° C Abel	0.8114 27° C Abel	0.8092; 24° C Abel	0.8070; 16° C Abel
200—250	52.3	8.4	0.8080	30° C Abel					
250—300	72.5	11.7	0.8305						
300—320	39.0	6.3	0.8458						
Rückstand über 320	350.5	56.2							
	612.8	98.2							

Eigenschaften des Rückstandes

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C} = 5' 10'' = 5.8$ Engler. Stockpunkt $+33^{\circ}\text{C}$.
 Teergehalt 36% . Flammpunkt in Schale 170°C .

Grube «Dr. Freund» in Boryslaw.

Bohrloch Nr. 7 „Stefanie“. Muster 7/IX 1905. Sp. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C} = 0.8534$.
 Stockpunkt (unbestimmt). Zur Destillation 448 gr.

Temp. °C	gr	%	Spez. Gew. bei + 15° C und Flammpunkt nach Abel						
—110	9·8	2·2							
110—120	6·0	1·3							
120—130	8·0	1·8							
130—140	6·5	1·4							
140—150	13·5	3·0							
150—200	42·0	9·6	0·7836; 19·5° Abel	0·7950	0·8093 33·5° C Ab.	0·8140 35·5° C Abel	0·8090; 25·5° C Abel	0·8080; 21° C Abel	0·8051; 13° C Abel
200—250	37·5	8·4	0·8076	27° C Abel					
250—300	53·5	11·9	0·8316						
300—320	20·5	4·6	0·8469						
Rückstand über 320	243·0	54·2							
	439·3	98·4							

Eigenschaften des Rückstandes

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C} = 4' 45'' = 5.3$ Engler. Stockpunkt $+34.5^{\circ}\text{C}$ nach Pohl.
 Teergehalt 34.3% . Flammpunkt in Schale 170°C .

«Wiara»-Grube in Boryslaw.

Bohrloch Nr. 1. Muster 23/IX 1905. Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ = 0.8573.
 Stockpunkt $+17^{\circ}\text{C}$. Zur Destillation 423.5 gr.

Temp. °C	gr	%	Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ und Flammpunkt nach Abel					
64—110	10.0	2.3						
110—120	3.5	0.8						
120—150	28.0	6.6	0.7535					
150—200	38.5	9.1	0.7830; 20.5°C Abel	} 0.7953	} 0.8093	} 33.5°C Ab.		
200—250	39.0	9.2	0.8075				} 28°C Abel	
250—300	47.0	11.1	0.8320					
300—320	23.5	5.5	0.8460					
Rückstand								
über 320	222.0	54.9						
	421.5	99.5						

Eigenschaften des Rückstandes

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$ = $4' 35''$ = 5.2 Engler. Stockpunkt $+34.5^{\circ}\text{C}$ nach Pohl.
 Teergehalt 35%. Flammpunkt in Schale 170°C .

Grube «Themis» in Mraźnica.

Bohrloch Nr. 1. Muster vom September 1905.
 Sp. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ = 0.8471. Zur Destillation 295 gr.

Temp. °C	gr	%	Spez. Gew. bei + 15° C und Flammpunkt nach Abel					
— 110	7.5	2.5	—	} 0.732				
110 — 120	10.5	3.5	—					
120 — 150	27.0	9.1	0.7518					
150 — 200	33.0	11.2	0.7765	} 0.7905	} 0.8054 28.5° C Abel	} 0.808 31° C Abel		
200 — 250	28.5	9.6	0.8070				} 23° C Abel	
250 — 300	31.5	10.7	0.8345					
300 — 320	14.0	4.7	—					
Rückstand über 320	143.0	48.3						
	295.0	99.6						

Eigenschaften des Rückstandes.

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$. (Unbestimmt weg. zu gering. Quantums). Stockpunkt $+29^{\circ}\text{C}$.
 Teergehalt 36%. Flammpunkt in Schale $+165^{\circ}\text{C}$.

Grube «Gartenberg» in Mražnica.

Bohrloch Nr. 1. Muster vom September 1901, aus 520 m Tiefe.
 Sp. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ $= 0.861$. Zur Destillation 550 gr.

Temp. $^{\circ}\text{C}$	gr	%	Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ und Flammpunkt nach Abel		
45—110	46.6	8.48	0.707		
110—120	1.9	0.35	—		
120—150	26.3	4.78	0.7613		
150—200	55.3	10.05	0.7856	$\left. \begin{array}{l} 0.8019 \\ 29^{\circ}\text{C Abel} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0.8186 \\ 35.5^{\circ}\text{C} \\ \text{Abel} \end{array} \right\}$
200—250	54.3	9.87	0.8172		
250—300	58.0	10.55	0.8528		
300—320	33.1	6.02	0.8735		
Rückstand über 320	263.6	47.93			$\left. \begin{array}{l} 0.8273 \\ 36^{\circ}\text{C Abel} \end{array} \right\}$
	539.1	98.08			$\left. \begin{array}{l} 0.8193; 22^{\circ}\text{C} \\ \text{Abel} \end{array} \right\}$

Eigenschaften des Rückstandes

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$ $= 15' 35'' = 18^{\circ}$ Engler. Flammpunkt in Schale 177°C .
 Stockpunkt: flüssig bei -10°C in Eprouvette von 18 mm ϕ . Teergehalt 55%.

Grube «Dr. Tenner» in Mražnica.

Bohrloch Nr. 1. Muster vom September 1901, aus 436 m Tiefe.
 Sp. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ $= 0.842$. Znr Destillation 500 gr.

Temp. $^{\circ}\text{C}$	gr	%	Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ und Flammpunkt nach Abel		
45—110	36.7	7.34	0.7044	$\left. \begin{array}{l} 0.716 \end{array} \right\}$	
110—120	12.2	2.44	—		
120—150	36.7	7.34	0.7539		
150—200	53.2	10.64	0.7792	$\left. \begin{array}{l} 0.7934 \\ 27^{\circ}\text{C Abel} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0.8088 \\ 32^{\circ}\text{C} \\ \text{Abel} \end{array} \right\}$
200—250	46.2	9.24	0.8095		
250—300	57.1	11.42	0.8366		
300—320	25.3	5.06	0.8518		$\left. \begin{array}{l} 0.8138 \\ 34^{\circ}\text{C Abel} \end{array} \right\}$
Rückstand über 320	229.7	45.94			$\left. \begin{array}{l} 0.804; 15.5^{\circ}\text{C} \\ \text{Abel} \end{array} \right\}$
	497.1	99.42			

Eigenschaften des Rückstandes.

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$ $= 7' 15'' = 8.3$ Engler. Stockpunkt $+23.5^{\circ}\text{C}$.
 Teergehalt 36.5%. Flammpunkt in Schale $+174^{\circ}\text{C}$.

Grube «Dr. Tenner» in Mražnica.

Bohrloch Nr. 2. Muster vom September 1902, aus 306 m Tiefe.
 Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ = 0.8546. Zur Destillation 400 gr.

Temp. $^{\circ}\text{C}$	gr	%	Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ und Flammpunkt nach Abel	
50—110	15.3	3.82	—	} 0.7136
110—120	6.9	1.73	—	
120—150	24.2	6.05	0.7548	} 0.7976 } 29.5 $^{\circ}\text{C}$ Abel } 0.8136 } 35.5 $^{\circ}\text{C}$ Abel } 0.8188 } 38 $^{\circ}\text{C}$ Abel } 0.8093; 18 $^{\circ}\text{C}$ Abel
150—200	38.2	9.55	0.7826	
200—250	39.5	9.87	0.8103	
250—300	51.9	12.98	0.8363	
300—320	24.9	6.22	0.8515	
Rückstand über 320	196.1	49.02		
	397.0	99.24		

Eigenschaften des Rückstandes.

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$ (unbestimmt). Stockpunkt $+17.5^{\circ}\text{C}$.
 Teergehalt 30%. Flammpunkt in Schale $+170^{\circ}\text{C}$.

Grube «St. Nowak» in Mražnica.

Bohrloch Nr. 2. Muster vom September 1901, aus 320 m Tiefe.
 Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ = 0.8730. Zur Destillation 500 gr.

Temp. $^{\circ}\text{C}$	gr	%	Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ und Flammpunkt nach Abel	
45—110	32.8	6.56	0.6977	} 0.7052
110—120	8.9	1.78	—	
120—150	30.5	6.10	0.7548	} 0.8035 } 27.5 $^{\circ}\text{C}$ Abel } 0.8253 } 32.5 $^{\circ}\text{C}$ Abel } 0.8354 } 33 $^{\circ}\text{C}$ Abel } 0.8225; 16 $^{\circ}\text{C}$ Abel
150—200	46.2	9.24	0.7843	
200—250	45.0	9.00	0.8232	
250—300	53.5	10.70	0.8650	
300—320	31.4	6.28	0.8845	
Rückstand über 320	244.6	48.92		
	492.9	98.58		

Eigenschaften des Rückstandes.

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$ = $34' 15''$ = 39.5 Engler. Flammpunkt in Schale 177°C .
 Stockpunkt: flüssig bei -6°C in Epruvette von 18 mm ϕ . Teergehalt 86.5%.

Grube «St. Nowak» in Mraźnica.

Bohrloch Nr. 4. Muster vom Dezember 1901, aus 150 m Tiefe.

Spez. Gew. bei $+15^{\circ}\text{C}$ = 0.8705. Zur Destillation 500 gr.

Temp. °C	gr	%	Spez. Gew. bei + 15° C und Flammpunkt nach Abel								
45—110	31.9	6.38	0.6945	}	0.7024						
110—120	8.2	1.64	—								
120—150	32.4	6.48	0.7534								
150—200	48.7	9.74	0.7854	}	0.804	}					
200—250	44.7	8.94	0.8236				} 28° C Abel				
250—300	60.3	12.06	0.8640	}	0.8266 32.5° C Abel						
300—320	27.9	5.58	0.8872					}	0.8354 34° C Abel		
Rückstand										}	0.8225; 12.5° C Abel
über 320	239.3	47.86									
	493.4	98.68									

Eigenschaften des Rückstandes.

Viskosität bei $+50^{\circ}\text{C}$ = $32' 25''$ = 37.4 Engler. Flammpunkt in Schale 172°C .
 Stockpunkt: flüssig bei -5°C in Epruvette von 18 mm ϕ . Teergehalt 78.5%.

Inhalt.

I. Der Karpatenrand zwischen Nahujowice und Truskawiec	87
II. Die Stratigraphie der Randzone	91
III. Die Wachsruben	99
IV. Die Ölgruben	103
V. Die Tektonik und Schlußbemerkungen	108

Tafeln.

III. Die Erdwachsgänge auf das Horizont von 260 m verlegt. Maßstab 1:2700.	
IV. { Querprofil über Popiele. Maßstab 1:18000.	
{ Querprofil über Boryslaw. „ 1:16000.	

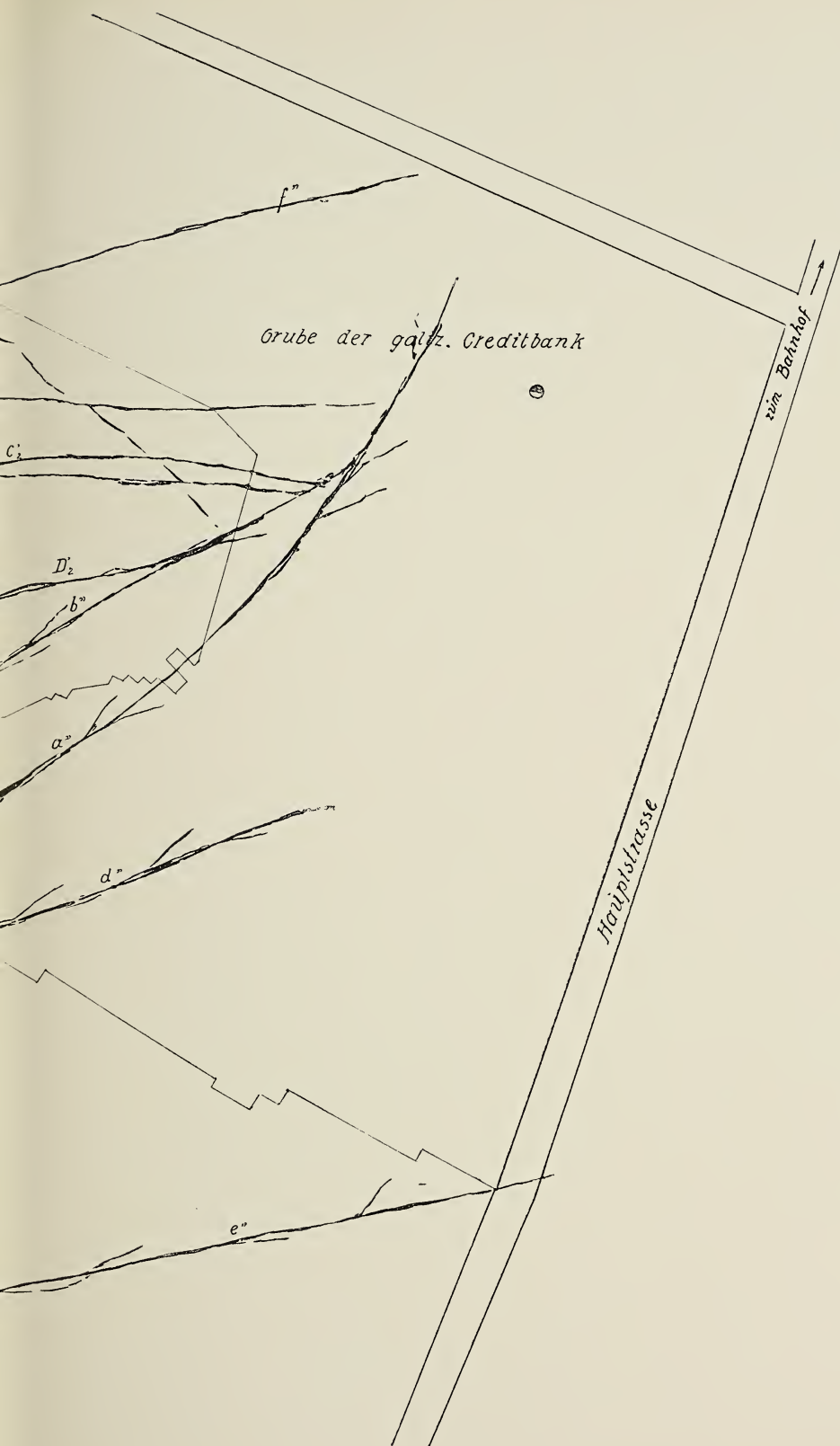
10. MM. A. KORCZYŃSKI et L. MARCHLEWSKI m. t. *Study nad składnikami korzeni Datisca Cannabina, II. (Studies on the colouring matters of Datisca Cannabina roots, II). (Études sur les matières colorantes des racines de Datisca Cannabina, II).*

In our previous communication ¹⁾ we have shown that some samples of *Datisca Cannabina* roots contain a glukoside like body which

¹⁾ This Bulletin 1906, 95.

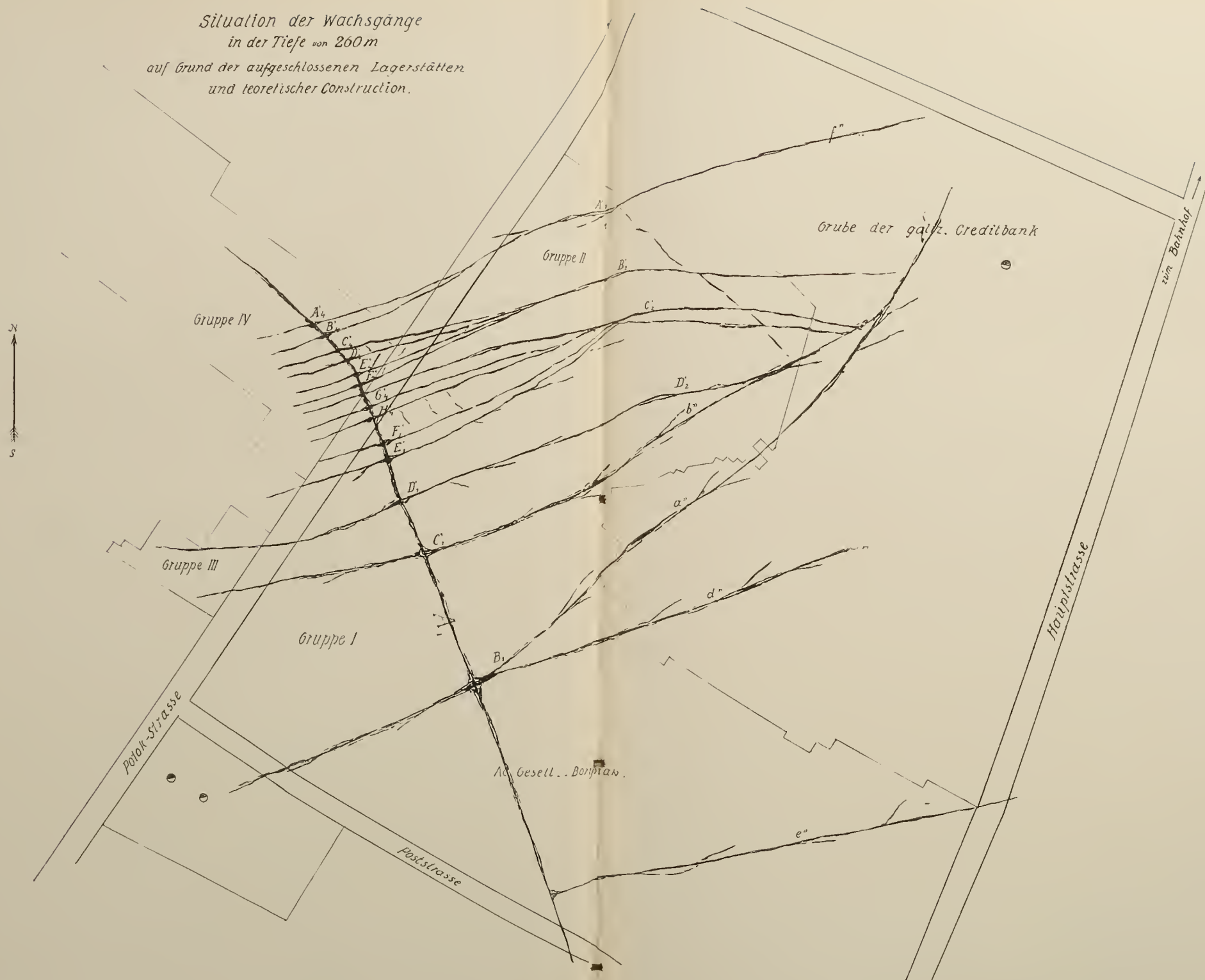
*Situation der Wachsgänge
in der Tiefe von 260 m
auf Grund der aufgeschlossenen Lagerstätten
und theoretischer Construction.*



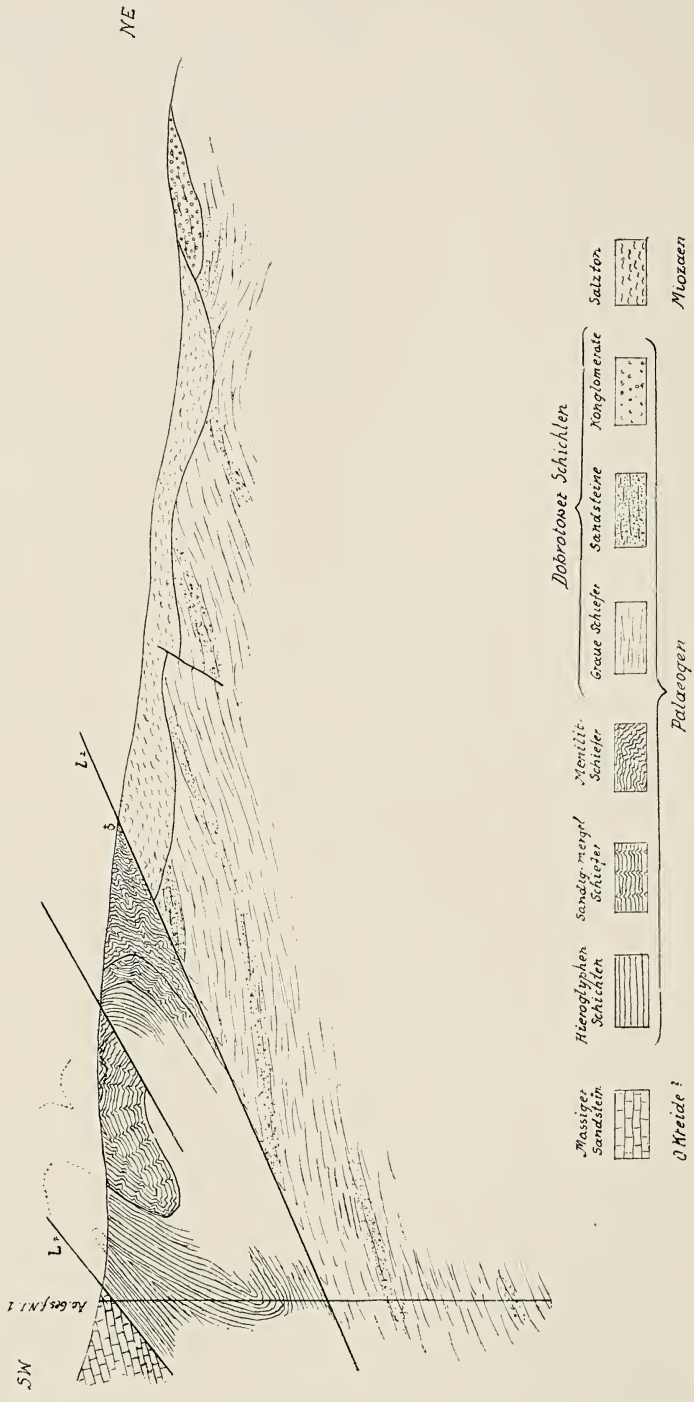


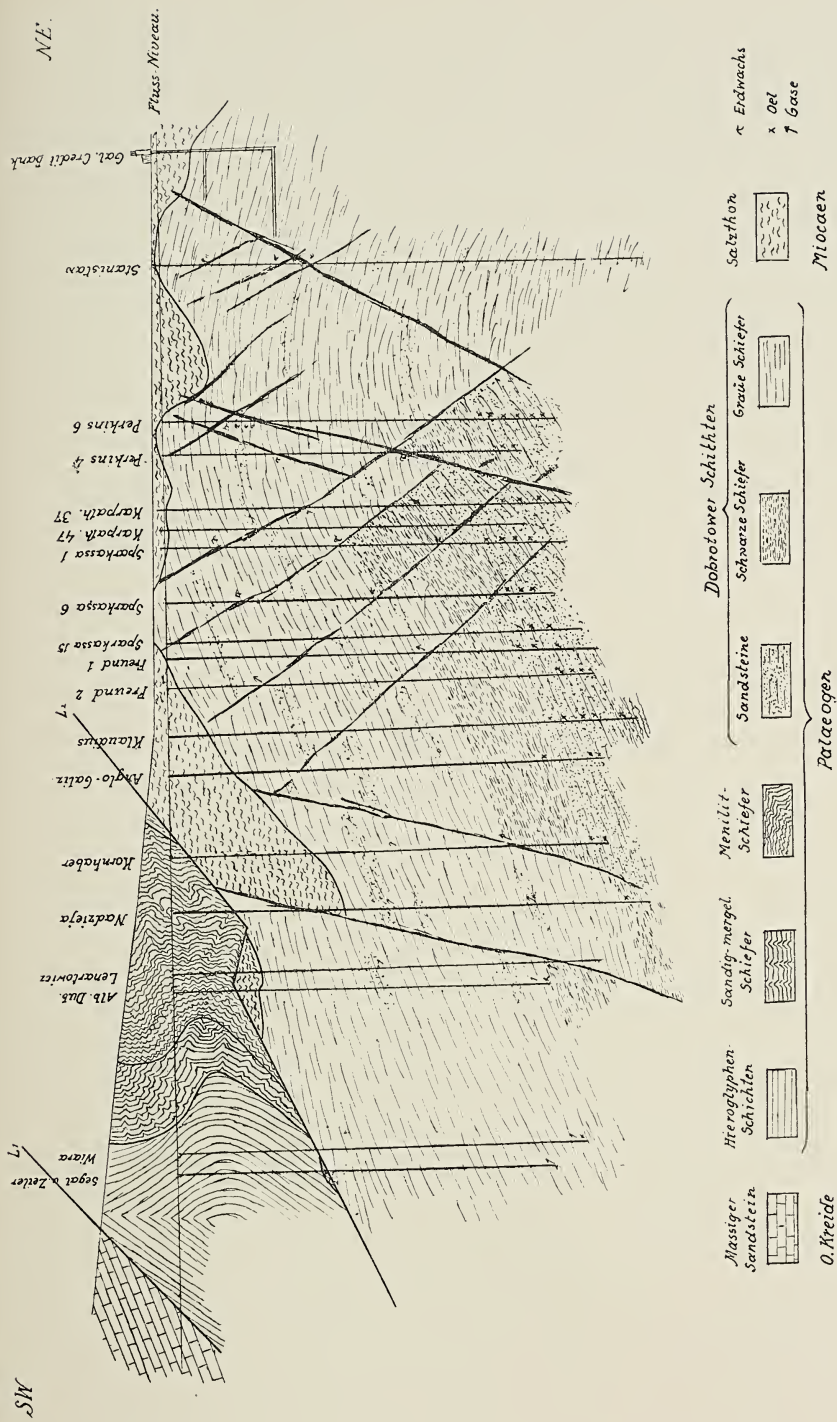
*Situation der Wachsgänge
in der Tiefe von 260 m*

*auf Grund der aufgeschlossenen Lagerstätten
und theoretischer Construction.*



Querschnitt über Popiele





after being treated with hydrolizing agents splits up into a sugar and a colouring matter of the composition $C_{15}H_{10}O_6$, which is probably identical with the substance isolated for the first time by Stenhouse and to which consequently must be applied the name of datiscetin. The substance when quite pure does not contain any methoxy — or in general, any alkyloxy groups. It contains four hydroxyl groups as has been shown by the investigation of its acetyl and benzoyl compound. At the same result we have arrived again by studying the behaviour of datiscetin towards bezosulphonchloride.

Tetrabenzosulphoyldatiscetin.

The reaction between datiscetin and benzosulphonchloride takes place readily under the following conditions: 5 gr of the colouring matter were dissolved in 50 gr of dry, pure pyridine and the mixture treated at 0° with 12.3 gr benzosulfonechloride, which was added gradually in small quantities. The brown solution was kept at ordinary temperature for 24 hours and then poured into diluted sulphuric acid. The reaction product was filtered after it had been in contact for two days with the acid and crystallized from boiling acetic acid. A brown admixture of the crystals may be removed by heating their acetic acid solution with some charcoal. We obtained in this manner white needles united into pretty stars, which melted at 188° . They dissolve comparatively easily in acetic acid but are almost insoluble in alcohol and ether.

Analysis:

- 1) 0.1576 gr gave 0.3207 gr CO_2 and 0.0470 gr H_2O and 0.1786 gr $BaSO_4$ (after Dennstädt),
- 2) 0.1706 gr gave 0.3448 gr CO_2 and 0.0501 gr H_2O and 0.1848 gr $BaSO_4$,
- 3) 0.1728 gr gave 0.3510 gr CO_2 and 0.0486 gr H_2O ,
- 4) 0.2010 gr gave 0.2249 gr $BaSO_4$;

found

C,	55.47%,	55.12%,	55.29%,	middle	55.29%
H,	3.26%,	3.34%,	3.14%,	"	3.24%
S,	15.54%,	14.86%,	15.36%,	"	15.25%.

The formula $C_{15}H_6O_6 (SO_2.C_6H_5)_4$ requires:

55.29% C

3.09% H

15.14% S.

Accordingly there cannot be any doubt that datiscetin contains indeed four hydroxyl groups.

As regards the glucoside like body which yields datiscetin on being treated with acids, and the purifications of which has been described in our former communication we have arrived at the conclusion that it is safest to prepare it for analysis by drying it at ordinary temperature in a desiccator over anhydrous phosphoric acid. Drying at higher temperatures causes partial decomposition.

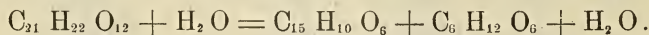
We obtained the following results:

1) 0.2010	gr	gave	0.4009	gr	CO ₂	and	0.0915	gr	H ₂ O
2) 0.2092	"	"	0.4198	"	"	"	0.0962	"	"
3) 0.2032	"	"	0.4062	"	"	"	0.0942	"	"
4) 0.1992	"	"	0.3968	"	"	"	0.0896	"	"
5) 0.2012	"	"	0.4034	"	"	"	0.0924	"	"

corresponding to:

1) 54.39%	C	and	5.09%	H
2) 54.73%	"	"	5.14%	"
3) 54.52%	"	"	5.18%	"
4) 54.33%	"	"	5.03%	"
5) 54.68%	"	"	5.13%	"
middle				
	54.53%	C	and	5.11% H.

These values agree best with the supposition that datiscetin possesses the formula $C_{21} H_{22} O_{12}$ although the theoretical values do not agree very well with the experimentally found ones. The formula $C_{21} H_{22} O_{12}$ requires namely: 54.07% C and 4.72% H. Stenhouse¹⁾ arrived at analogous results in his researches. Based upon the knowledge of the composition of other glucosides we have to suppose that whereas datiscetin possesses when dried at ordinary temperature the composition $C_{21} H_{22} O_{12}$ it must contain a molecule of water of crystallisation, and the formula may be therefore changed into $C_{21} H_{20} O_{11} + H_2 O$. The disintegration of datiscetin under the influence of acids may be therefore formulated by the following equation:



¹⁾ Liebig's Annalen 98, 147 (1856).

In support of it may be mentioned that the quantities of datiscetin and glukose obtained at the decomposition of a given quantity of datiscin correspond more or less to the quantities required by the equation. We have found for instance in one experiment 55.97% of datiscetin and 33% of glukose, in another 56.1% of datiscetin and 33% of glukose. The equation requires 61.5% of datiscetin and 38.6% of glukose.

As regards the sugar formed at the decomposition of datiscin it cannot be any doubt that it is d-glucose. It is dextrorotatory, ferments easily with yeast and yields an osazon melting at 204—206°. Its composition corresponds to the formula $C_{18}H_{22}O_4N_4$.

Analysis:

- 1) 0.1076 gr gave 15.1 ccm N ($t = 12^\circ$, $p = 730^\circ$),
- 2) 0.1890 " " 0.4166 gr CO_2 and 0.1056 gr H_2O .

	Found	calcul. pre. $C_{18}H_{22}O_4N_4$
C	60.11%	60.27% C
H	6.25%	6.19% "
N	15.92%	15.67% "

Our further studies are devoted solely to the problem of the constitution of datiscetin and we hope to be able to publish the results obtained in the near future. Our thanks are due to J. R. Burkill Esq. of Calcutta for his great kindness in forwarding to us a further supply of the *Datisca Cannabina* roots.

11. M. J. CZAJKOWSKI. O sztucznym sposobie otrzymywania surowic leczniczych. (*Sur la préparation artificielle des sérums thérapeutiques*). Mémoire présenté par M. N. Cybulski m. t.

Au cours de mes études sur la diphtérie spontanée chez l'homme et sur celle qui est provoquée expérimentalement chez les animaux par inoculation des cultures pures de bacilles diphtériques, ainsi que sur l'intoxication des animaux par la toxine diphtérique et leur immunisation par introduction dans l'économie de la même toxine, je me suis toujours demandé, comment se fait-il que pour immuniser l'organisme animal à l'aide des injections de la toxine liquide il faut beaucoup de temps et des quantités parfois considérables de toxine, tandis que l'immunisation de l'organisme à la suite de

la diphtérie spontanée se produit relativement si vite? comment se fait-il que la présence même de la toxine n'est pas une condition *sine qua non* pour créer l'immunité active dans l'organisme animal, car celle-ci peut être obtenue par introduction dans cet organisme des microbes atténués et même morts?

Souvent, en réfléchissant sur ces questions, je juxtaposais dans ma pensée le processus de l'immunisation de l'organisme dans la diphtérie à côté de celui de son immunisation dans d'autres maladies infectieuses, comme pneumonie fibrineuse, fièvre typhoïde, tuberculose, etc. où les microbes qui les causent ne fabriquent pas des toxines spécifiques à l'instar des bacilles de la diphtérie ou du tétanos. Je suis arrivé alors à des conclusions tout à fait opposées à l'opinion généralement admise aujourd'hui, d'après laquelle l'immunisation de l'organisme animal, respectivement la formation d'antitoxines dans l'organisme malade, dépendrait exclusivement de la présence des toxines qui tantôt se répandraient dans le plasma sanguin, comme dans la diphtérie et le tétanos, tantôt seraient unies plus intimement au corps même des microbes, comme dans les autres maladies infectieuses.

Mon raisonnement dans le cas considéré était des plus simples.

Dans une infection spontanée, dans la diphtérie par ex., quelques jours suffisent pour créer l'immunité de l'organisme, par contre, pour que celle-ci se produise par la voie artificielle, il nous faut attendre plusieurs semaines et même plusieurs mois, et cela encore en injectant des quantités parfois énormes de toxine. D'autre part, nous pourrions créer l'immunité active de l'organisme, en y introduisant des cultures pures de microbes correspondants atténués ou même tout à fait non virulents. Ainsi donc, il est nécessaire que dans l'immunisation de l'organisme contre une infection donnée, respectivement dans la formation d'antitoxines dans l'organisme infecté, entre simultanément en jeu — dans le cas d'une infection spontanée — un facteur inconnu, un x , qui naturellement fait défaut dans l'immunisation artificielle à l'aide des injections des toxines liquides.

En partant de cette proposition et en m'appuyant sur l'appréciation critique de toutes les données relatives à la question considérée qu'il m'est impossible de rapporter dans cette courte notice, je suis arrivé à la conclusion que ce x présumé est intimement uni au corps même des microbes, que c'est lui qui représente ce

noyau formateur du corps microbien (plastine^(?) de Reinke et de Sosnowski) dont se forment d'une part les toxines spécifiques et de l'autre, sous l'action des cellules de l'organisme infecté, les antitoxines aussi spécifiques qui diffèrent probablement de celles que l'on obtient dans l'immunisation artificielle par introduction des toxines liquides dans l'organisme animal.

Il est bien facile à comprendre qu'une fois arrivé à cette conclusion j'ai dû ensuite me poser la question, de quelle manière et sous l'influence de quels facteurs peuvent-elles se former de ce noyau formateur du corps microbien d'une part les toxines et de l'autre — les antitoxines, corps qui neutralisent les toxines mêmes?

Pour le moment je laisse de côté la question de la nature et de l'origine des toxines spécifiques des microbes ¹⁾, de même que celle du processus de la formation des antitoxines, et je ne m'occupe ici que de l'autre question, c'est-à-dire, quels sont les facteurs qui puissent transformer ce présumé noyau formateur de la cellule microbienne en antitoxines?

On connaît bien les recherches remarquables de Mme Sieber, de Duclaux, de Chodat, de Bach et d'autres sur les ferments qui se trouvent dans les cellules des organismes animaux, ainsi que sur leur action présumée dans les processus biochimiques qui se passent dans l'économie, sur l'action dont le but — l'une peut-être d'entre leurs nombreuses tâches — serait la défense des organismes animaux et végétaux contre les influences nocives qui menacent leur existence. Ces recherches, de même que les travaux de Metchnikoff sur la phagocytose, de Wright sur l'opsonine, de Gruber et de Fukaki sur la stimuline, m'ont suggéré l'idée que peut-être ce seraient ces ferments mêmes qui prendraient une part active dans la lutte de l'organisme contre l'action nocive des microbes, respectivement des toxines fabriquées par ceux-ci.

Plus je réfléchissais sur cette question et plus je prenais connaissance de ces corps, plus j'acquerrais la certitude qu'à l'exception de ces ferments encore si peu connus, de ces oxydases et paroxydases, comme les appellent Bach et Chodat, il n'y a pas d'autres corps qui puissent agir d'une manière semblable; que ce n'est qu'avec leur concours actif que dans un organisme infecté,

¹⁾ Ce n'est que dans ces derniers temps que je me suis occupé de cette question.

respectivement empoisonné par les toxines. peuvent se former des corps qui neutralisent l'action nocive des processus infectieux, respectivement qui détruisent les toxines mêmes.

Pour passer des considérations théoriques à la solution de ce problème par la voie expérimentale, j'étais obligé tout d'abord d'obtenir le plus possible de ces ferments en état de pureté autant que possible.

Depuis longtemps déjà on sait bien que le foie est l'organe qui neutralise les toxines introduites dans l'économie, et que la rate est celui où prennent naissance les leucocytes auxquels tout le monde veut bien attribuer un rôle actif dans la lutte de l'organisme contre l'action nocive des microbes. J'ai résolu donc d'utiliser ces deux organes, comme des réservoirs présumés où se trouveraient des quantités plus grandes de ferments oxydants, bien que ceux-là ne soient pas la source unique de leur extraction. A ces fins j'ai résolu de soumettre à une préparation appropriée des foies et des rates des animaux, tels que boeufs, veaux et cochons. Toujours je prenais mes soins pour avoir ces organes des animaux tout à fait sains et forts.

Le procédé que j'employais pour en extraire les ferments était le suivant.

Tout d'abord je cherche à débarrasser les foies et les rates fraîchement recueillis du sang qu'ils contiennent. A ces fins je fait passer longtemps un courant d'eau par leurs vaisseaux sanguins.

Après ce lavage je débarrasse les foies ou les rates des apoplexies et des vaisseaux d'un calibre plus gros, je les coupe en morceaux assez menus et je les lave de nouveau dans l'eau, que je change plusieurs fois; ensuite je les place sur un tamis pour qu'ils s'égouttent.

Après les avoir lavés de cette manière, je les fais passer dans une machine à hacher la viande; je passe à la passoire la pulpe retirée pour la débarrasser des fibres plus grosses du tissu conjonctif et ensuite je la broie soigneusement dans un mortier en porcelaine. Je mets la pulpe ainsi obtenue dans une éprouvette et j'y verse à deux reprises de l'alcool à 30° (une quantité bien considérable par rapport au poids de la pulpe), après quoi je la laisse à la température de chambre. Pendant les deux premiers jours j'agite souvent le contenu de l'éprouvette, ensuite je le laisse en repos durant 2 à 3 jours.

Au bout de ce temps un précipité lourd s'amasse au fond de l'éprouvette, tandis qu'à la surface se forme un liquide jaune ou rougeâtre, selon que le sang a été plus ou moins soigneusement lavé. Ensuite je décante ce liquide et je le filtre sur du papier buvard; ce qui reste dans l'éprouvette est filtré aussi de la même façon.

L'extrait (de foie ou de rate), une fois filtré, est évaporé dans le vide à la température de 30° C. jusqu'à la consistance de sirop; j'y ajoute ensuite une quantité quintuple d'alcool à 96°.

Le liquide qui était tout à l'heure complètement transparent se trouble alors tout d'un coup. On le laisse en repos pendant 24 heures, et au bout de ce temps il se forme au fond de l'éprouvette un dépôt léger, blanchâtre ou jaune rougeâtre. Lorsque ce sédiment s'est définitivement déposé, le liquide qui surnage s'éclaireit tout à fait. Je le filtre alors sur du papier buvard fort pour recueillir le précipité formé.

Si celui-ci est jaunâtre, je le mets tout humide encore (après l'avoir lavé à plusieurs reprises à l'alcool à 96° et à l'éther) sur des cuvettes en verre et je le fais sécher dans une étuve à 30° C. Si ce précipité est fortement coloré en jaune, ou même en rouge, je le redissois dans un peu d'alcool à 30°, je le reprécipite de la manière ci-dessus décrite, je le dessèche et le pulvérise.

Les ferments obtenus de cette manière se présentent sous l'aspect d'une poudre amorphe de couleur jaunâtre qui devient plus foncée avec le temps sous l'action de la lumière.

Ces ferments ne diffèrent en rien de ceux qui sont obtenus par le procédé décrit par Mme Sieber et d'autres, c'est-à-dire: ils sont facilement solubles dans l'eau, dans les solutions faibles d'alcalis et dans l'alcool à 30°, insolubles dans l'alcool plus fort, dans l'éther, le chloroforme, le benzène; leur solution possède les propriétés oxydantes fortement accentuées, elle colore notamment en bleu la teinture de gaïac et en rouge la solution de pyrogallol et provoque une coloration bleue de la solution d'amidon avec l'iode de potassium. L'addition de petites quantités de peroxyde d'hydrogène augmente beaucoup le pouvoir oxydant de ces ferments, cependant une quantité plus grande de H_2O^2 arrête leur action.

Après avoir obtenu les ferments sus-mentionnés, ce facteur présumé coopérant dans la formation d'antitoxines, j'ai commencé à m'occuper de la préparation des substances qui devaient subir la transformation en antitoxines à l'aide de ces ferments.

Je ferai cependant remarquer par parenthèse que l'obtention d'antitoxines directement des toxines mêmes, par ex. de la toxine diphtérique ou de la tétanique, en faisant agir sur celles-ci les ferments préparés de la manière ci-dessus décrite, ne m'a pas du tout réussi malgré des nombreuses tentatives de ma part. J'ai donc laissé de côté cette idée et j'ai dirigé mes recherches dans le sens dont j'ai parlé au début de cette notice. J'ai résolu notamment d'utiliser comme matière qui devait être transformée en antitoxine le noyau formateur de la cellule microbienne.

Voici comment je procède pour obtenir cette matière du corps des microbes.

Je prends les cultures pures d'un microbe donné (il est de toute nécessité de vérifier bien leur pureté!) dans un milieu liquide préparé d'une façon appropriée et je les porte dans l'autoclave à la température de 105° C. pendant 15 à 20 min. pour tuer les bactéries. Je laisse le liquide se refroidir et déposer, après quoi je le décante avec précaution. Le reste qui est trouble et qui contient la plupart des cultures est filtré sur du papier buvard fort. Le dépôt retenu sur le filtre est lavé à l'eau distillée à plusieurs reprises et ensuite il est recueilli, encore humide, dans une cuvette en porcelaine. Je verse alors dessus de la solution normale de sel marin et je porte le tout dans l'étuve à 37° pour 24 heures. L'émulsion des bactéries est mélangée plusieurs fois avec un agitateur en verre.

Au bout de 24 heures le liquide est filtré sur du papier buvard fort et le dépôt (les bactéries) est de nouveau lavé à l'eau distillée.

Après cela le dépôt est recueilli de nouveau dans une cuvette en porcelaine. Je verse dessus une solution à 10 p. 100 de carbonate de soude et j'y laisse macérer les microbes pendant 24 heures de la manière ci-dessus décrite. Après avoir filtré ce liquide je transporte le dépôt obtenu dans une solution à 10 p. 100 de sel marin et ensuite dans l'alcool à 30°. Je filtre de nouveau le dépôt et je le lave à plusieurs reprises à l'alcool à 95°, après quoi je le dessèche et je le réduis en poudre.

Si l'on soumet une culture ainsi préparée à l'examen microscopique, on peut constater que les bactéries isolées ne perdent pas du tout leur aspect caractéristique et qu'elles ne semblent pas même plus petites qu'en état normal; elles ne perdent que la faculté de se colorer, bien qu'incomplètement.

Les bactéries préparées de la manière ci-dessus décrite sont

complètement dépourvues de virulence: l'injection de leur émulsion (dans une solution normale de sel marin) sous la peau et dans la cavité péritonéale des animaux n'amène aucun symptôme morbide chez les animaux ainsi traités. De même, les injections semblables ne donnent pas l'immunité contre l'infection, respectivement contre l'intoxication par les produits solubles microbiens, au moins d'une façon immédiate à l'instar des antitoxines. N'ayant pas fait des expériences dans cet ordre d'idées, je ne peux rien dire, si à l'aide d'une introduction systématique des quantités plus considérables des bactéries, préparées de la manière ci-dessus décrite, dans l'organisme animal celui-ci ne pourrait être immunisé contre l'infection par les bactéries vivantes de la même espèce. Je crois cependant que cela n'est pas improbable, eu égard à des faits universellement connus d'immunisation des hommes et des animaux à l'aide des cultures atténuées ou des microbes morts introduits dans l'économie (méthode de Pasteur).

Ainsi donc, les cultures pures de bactéries, préparées de la manière ci-dessus décrite, sont réduites en poudre, divisées en portions de 10 gr. chacune et conservées dans des bocaux stérilisés dans un endroit sec.

Maintenant, pour préparer le sérum artificiel je procède de la façon suivante.

Je prends un ballon d'Erlenmeyer à fond plat, de contenance de 1 litre, stérilisé, j'y introduis un peu plus de $\frac{1}{2}$ litre de solution normale de sel marin et je stérilise le tout à l'autoclave.

Ensuite, je prends une portion (10 gram.) de culture préparée (voir ci-dessus), je l'introduis dans le ballon (contenant la solution saline) et après avoir bien mélangé le tout j'y ajoute 1 à $1\frac{1}{2}$ c. c. de Perhydrol (de Merck) pour tuer les microbes qui pourraient tomber dans le liquide d'une façon accidentelle pendant l'introduction de la culture pulvérisée. Enfin, je porte le ballon dans l'étuve à la température de 37° C. Au bout de 2 à 3 jours, quand la poudre de culture est déjà bien imbibée d'eau et s'est déposée au fond du ballon, j'y ajoute 1 à 2 gr. de ferments extraits du foie et de la rate et je replace le ballon à l'étuve à 37° C. Ensuite, j'agite souvent le contenu du ballon, en y ajoutant tous les 2—3 jours $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ c. c. de Perhydrol.

Le liquide qui se trouve dans le ballon est d'abord à peine jaunâtre, mais il change peu à peu de couleur et devient nettement

jaune. En même temps il acquiert une odeur particulière, difficile à définir. Parfois l'odeur du liquide devient désagréable, pénétrante; l'addition de $\frac{1}{2}$ c. c. de Perhydrol la modifie alors complètement, en rétablissant ses caractères particuliers.

Le liquide dans le ballon reste longtemps trouble, même si l'on le laisse en repos pendant un long espace de temps. Ce n'est qu'au bout de deux mois et même davantage qu'il commence à s'éclaircir spontanément. Les particules en suspension se déposent alors au fond du ballon, un liquide assez dense se trouve au-dessus du dépôt. Lorsque cela arrive, le liquide s'éclaircit rapidement, même si l'on agite fortement le contenu du ballon, et le dépôt tombe au fond sous l'aspect des grumeaux lourds. Simultanément avec ces changements dans le contenu du ballon la quantité de sédiment s'amoindrit considérablement en comparaison avec celle qui s'était formée au début.

Ce phénomène que le liquide s'éclaircit et qu'il se forme un dépôt qui retombe facilement au fond doit être considéré comme la fin de la réaction qui se passe dans le mélange de bactéries et de ferments contenu dans le ballon. Alors le sérum artificiel est prêt à l'emploi.

Au début, quand je n'avais pas encore suffisamment perfectionné ma méthode dans ses moindres détails, ce qui est plus facile à démontrer en pratique qu'à décrire, les sérums obtenus par moi présentaient une activité thérapeutique si faible qu'il était impossible de penser à les introduire en usage.

Ainsi, par ex., le sérum antidiphtérique obtenu par moi il y a deux ans correspondait à peine, quant à sa puissance, au sérum antidiphtérique normal, c'est-à-dire qu'il ne contenait qu'à peine 10 unités immunisantes dans 1 c. c.

Ce n'est que peu à peu, après plusieurs tentatives et mécomptes, que j'ai réussi enfin à obtenir le sérum antidiphtérique qui surpassa mes espérances même les plus audacieuses. On peut s'en assurer facilement, si l'on veut donner un coup d'oeil aux résultats de mes expériences sur des animaux que j'ai consignés dans deux tableaux ci joints.

(Voir Tabl. I et II, p. 136 -138).

Pour exécuter ces expériences je me suis servi de propos délibéré des toxines diphtériques de provenance étrangère, au pouvoir

toxique strictement déterminé, et cela pour éviter toute autosuggestion.

En ce qui concerne mes expériences, je dois appeler l'attention sur l'expérience Nr. 17 (Tabl. I) où j'ai employé la quantité double de toxine (0.02 cc), dont la dose mortelle était de 0.01 cc; dans cette expérience 0.0001 cc. de mon sérum a préservé l'animal inoculé d'une mort infaillible. La même chose a eu lieu dans l'expérience Nr. 21 (Tabl. I). Je me permets encore d'attirer l'attention sur l'expérience Nr. 6 (Tabl. II) qui fait évaluer le pouvoir de mon sérum à 100 unités d'Ehrlich dans 1 cc.

Si cependant les expériences résumées dans les Tableaux I et II ont une grande portée, les expériences que voici sont sans aucun doute beaucoup plus importantes.

(Voir Tabl. III, p. 139).

De ces quatre expériences il s'ensuit que mon sérum antidiphtérique possède un véritable pouvoir curatif, ce dont j'ai pu me convaincre d'ailleurs dans quelques cas de diphtérie et de croup chez les hommes. Là, mon sérum a montré un pouvoir curatif si accentué que je n'aurais jamais hésité à l'employer dans des cas même les plus critiques.

Je dois ajouter encore que dans tous les cas de diphtérie et de croup où j'injectais mon sérum le diagnostic était confirmé par l'examen bactériologique (cultures).

Voici quelques cas.

Observ. 1. — Véronique S., 9 ans. Angine diphtérique. Le 14 septembre 1906, frissons, nausées, dysphagie; température: le matin 39°, le soir 39.5°. Le 15, même état. Le 16, elle vient à la consultation. La muqueuse pharyngée est rouge vive et tuméfiée, l'amygdale droite fortement augmentée de volume et recouverte d'un exsudat grisâtre au niveau de sa face interne; la déglutition est difficile et très douloureuse; température 38.5°; pouls 130, rapide. On lui injecte 10 c.c. de sérum. Le 17, tous les symptômes morbides ont rétrogradé: l'exsudat a disparu presque complètement, on ne voit plus la tuméfaction de l'amygdale ni de la muqueuse; température normale. Le 18 septembre la malade sort guérie.

Observ. 2. — Florentine P., 8 ans $\frac{1}{2}$. Début de la maladie le 24 août 1906: frissons, mal de tête, dysphagie. Le 26 août, elle vient à la consultation. Les deux amygdales sont grosses, rouges,

TABLEAU I.

Expériences sur l'injection aux cobayes (du poids de 270 à 300 gr) de l'antitoxine 10 min.
après une injection de la toxine.

Nombre courant	Date de l'injection	Quantité de toxine	Prove- nance	Quantité d'antitoxine							A succombé au bout de			A survécu	Remarques
				0.01	0.005	0.001	0.0005	0.0003	0.0002	0.0001	2 j.	3 j.	4 j.		
1	19/XI 1906	0.006	Institut d'Hygiène de l'Univ. de Berlin									+			
2	"	0.006	"	1										viv.	Se porte bien
3	"	0.006	"			1								viv.	"
4	"	0.27(*)	"									+			
5	"	0.27	"	1								+			
6	"	0.27	"	1									+		
7	"	0.27	"			1						+			
8	20/XI	0.01	"												
9	"	0.01	"	1										viv.	Se porte bien
10	"	0.01	"			1								viv.	"
11	"	0.01	"				1							viv.	"

TABLEAU II.

Expériences sur l'injection aux cobayes du mélange de toxine et d'antitoxine 15 min.
après l'avoir préparé.

Nombre courant	Date de l'injection	Quantité de toxine	Prove- nance	Quantité d'antitoxine						A succombé au bout de		A survécu	Remarques
				0.01	0.005	0.001	0.0005	0.0002	0.0001	2 j.	3 j.		
1	6/XII 1906	0.01	Institut d'Hygiène de l'Univ. de Berlin								+		
2	"	0.01	"	1								viv.	Se porte bien
3	"	0.01	"			1						viv.	"
4	"	0.01	"						1			viv.	"
5	12/XII	0.002(*)	Schering							+			(*) Toxine concentrée
6	"	0.002(*)	"	1								viv.	Se porte bien
7	"	0.002(*)	"			1						viv.	"
8	"	0.002(*)	"		1							viv.	"
9	"	0.002(*)	"			1						viv.	"

TABLEAU III.

Date de l'expérience	Espèce de l'animal inoculé	Poids de l'animal	Quantité et nature de substance inoculée	Lieu d'inoculation	Quantité de sérum injecté	Remarques
4/XII 1906	lapin	2200 gr	2 anses du fil de platine de culture virulente de bac. diphtérique	chambre antérieure de l'oeil	0	Succomba le 4 ^e jour après l'inoculation
4/XII 1906	lapin	2250 gr	dtto	dtto	le lendemain 2 c. c. de sérum	Vivant; l'oeil sain
4/XII 1906	lapin	1750 gr	dtto	dtto	le lendemain 1 c. c.; le 3 ^e jour 2 c. c. de sérum	Vivant; l'oeil sain
4/XII 1906	lapin	1800 gr	dtto	dtto	0	Succomba le 5 ^e jour après l'inoculation

recouvertes d'exsudats gris; la muqueuse pharyngée est rouge et tuméfiée; écoulement purulent du nez; fort picotement dans les oreilles; dysphagie très forte; température 38.5°; pouls 150, rapide; adynamie générale très accentuée. On lui injecte 10 c. c. de sérum. Le 27, température normale; les exsudats ont disparu presque complètement; la muqueuse pharyngée est encore un peu rouge et un peu tuméfiée. La voix et la déglutition sont aisées. L'état général est très bon.

Observ. 3. — Stéphanie N., 2 ans $\frac{1}{2}$. La maladie a débuté le 11 juin 1906 par des légers frissons et des accès d'une toux sourde. Le 12, température 38.5°; muqueuse pharyngée un peu rouge, sèche; toux sourde; accès de toux de plus en plus fréquents; tirage sous-sternal; respiration caractéristique de la sténose laryngée. On lui injecte 5 c. c. de sérum antidiphtérique à 10 heures du matin. Le 13, sueurs pendant toute la nuit, depuis le soir; température est descendue; la toux a disparu presque complètement; la voix devient sonore et la respiration aisée. Le 14 juin elle sort guérie.

Je ne rapporte pas d'autres observations où j'employais mon sérum antidiphtérique artificiel. En total, je l'ai injecté dans 10 cas d'angine diphtérique et dans 5 cas de croup. Je dois faire remarquer que dans aucun de ces cas je n'ai eu besoin de recourir à l'emploi du sérum préparé d'après la méthode de Behring. Les résultats du traitement étaient toujours heureux, et la guérison arrivait rapidement et sans aucune complication subséquente.

Comme le démontrent mes expériences personnelles sur les animaux, le sérum antidiphtérique préparé artificiellement par moi ne possède pas, peut-être, des propriétés antitoxiques si fortes que le sérum obtenu des animaux immunisés par la toxine liquide. Ce qui est cependant sans importance pour moi, car mon sérum a des propriétés préventives et curatives fortement accentuées, et cela est le plus important dans le cas qui nous occupe. D'ailleurs, comme le sérum artificiel préparé d'après ma méthode a des propriétés probablement tout à fait différentes de celles du sérum antidiphtérique de Behring, je crois donc qu'il est nécessaire, pour mesurer le pouvoir antitoxique et curatif de mon sérum, de trouver une autre unité de comparaison, au lieu de celle qui avait été introduite par Behring et qui est généralement adoptée à présent, et de modifier la méthode même de cette mensuration. Autant que je peux

en juger, d'après les recherches que j'ai faites jusqu'à présent, les deux sérums — le mien et celui de Behring — ne peuvent être mis au même rang; ils sont analogues peut-être, mais non identiques cependant. Il est donc impossible de déterminer leur valeur à l'aide des mêmes unités

Rassemblons toutes les données, ci-dessus rapportées, relatives à la valeur de mon sérum antidiphtérique, considéré comme antitoxine qui neutralise les toxines, même très fortes, dans les expériences sur les animaux. Maintenant, si l'on prend en considération ses propriétés préventives et curatives si fortement accentuées et constatées tant en l'expérimentant sur les animaux qu'en l'utilisant chez les hommes atteints de diphtérie spontanée, tout homme impartial doit avouer que le sérum antidiphtérique obtenu par moi de la façon décrite plus haut répond complètement à tout ce qu'en pratique on peut exiger des sérums thérapeutiques en général.

Encore une fois je reviens à la question ci-dessus posée de la difficulté de mesurer le pouvoir antitoxique (qui, soit dit entre parenthèses, ne peut être identifié complètement avec le pouvoir curatif) de mon sérum antidiphtérique d'après la méthode d'Ehrlich. Je dois faire remarquer ici que son auteur lui-même ne considère pas sa méthode comme parfaite, quand même ce ne serait que parce qu'elle tient compte seulement des propriétés antitoxiques des sérums examinés et de plus qu'elle ne peut être appliquée à la détermination du pouvoir curatif et antitoxique des autres sérums thérapeutiques.

Tout cela plaide en faveur de la nécessité de trouver un autre critérium pour mesurer la puissance des sérums thérapeutiques en général.

Mais je me suis trouvé dans une situation incomparablement plus difficile que pour la détermination de la puissance de mon sérum antidiphtérique, quand j'étais obligé de mesurer la puissance du sérum antityphique préparé par moi.

Ce qui faisait accroître encore les difficultés dans le cas considéré c'était que je ne pouvais y recourir aux expériences sur les animaux, étant donné qu'il est impossible de provoquer expérimentalement chez ceux-ci la fièvre typhoïde. C'est pourquoi j'étais obligé de faire mes expériences directement sur les hommes. Lorsque je m'étais assuré de l'innocuité des injections de mon sérum aux ani-

maux, j'ai commencé à l'employer chez des hommes atteints de fièvre typhoïde.

Au début, quand je n'avais pas encore obtenu du sérum d'une concentration et d'une puissance suffisantes, les résultats thérapeutiques étaient très incertains et surtout inconstants. Cependant, depuis que j'ai commencé à préparer un sérum plus fort, plus concentré, son emploi me donne un succès si surprenant que si je n'avais obtenu que ce sérum — le sérum antityphique — par la méthode inventée par moi, je me serais considéré comme autorisé à préconiser ma méthode de préparation de ce sérum, comme une méthode générale de préparation des sérums thérapeutiques artificiels.

Quant au sérum antityphique lui-même, je dois faire remarquer que je l'ai obtenu absolument de la même manière que le sérum antidiphthérique; son degré de concentration seulement était plus faible ce qui d'après mon expérience peut servir d'indice d'activité du sérum.

A cause de la concentration plus faible de ce sérum, j'étais obligé de l'injecter à doses plus fortes, pour obtenir un résultat curatif.

Pour illustrer l'action de mon sérum antityphique je rapporte ci-dessous quelques observations concernant les malades atteints de fièvre typhoïde et traités par mon sérum; à titre de comparaison, je donne aussi une observation (Observ. 1) d'un cas typique de fièvre typhoïde pendant l'épidémie de l'été dernier, cas où mon sérum n'était pas utilisé.

Voici ces cas.

Observ. 1. — Jean Cz., 19 ans, entre à l'hôpital le 19 août 1906. le 12-ème jour de sa maladie. Celle-ci a débuté par des symptômes ordinaires de la fièvre typhoïde. Fièvre, adynamie, apathie; ventre ballonné, douloureux; gargouillement dans la fosse iliaque droite; rate à partir de la VII-ème côte, palpable dans l'hypochondre, douloureuse; foie augmenté de volume, douloureux. Sur les téguments abdominaux nombreuses taches rosées. Diarrhée. Le 20—24 août, même état. Traitement: salol avec de la caféine et enveloppements humides trois fois par jour. Le 25, langue sèche, diarrhée, ventre ballonné, délire. Le 26—30 août, même état. Délire fort; soubresauts des tendons. Pouls accéléré, nettement dicrote. Le 1—3 septembre, même état. Le 4 septembre, température s'abaisse; diarrhée; pas de délire. Le 5—8. état général s'améliore; diarrhée diminue; rate palpable. A partir du 9 septembre

température normale, début de convalescence. Le 5 octobre le malade sort de l'hôpital.

Observ. 2. — Jean Galus, 28 ans. La maladie débute le 28 août par des frissons, mal de tête, courbature. Entre à l'hôpital le 29 août. Céphalalgie très forte; délire; rate à partir de la VII-ème côte, palpable, douloureuse; selles liquides une fois par jour. Le 31, même état. Le 1 septembre: adynamie; gargouillement dans la fosse iliaque droite; selles liquides, une fois. On lui injecte 20 c. c. de sérum à 1 heure du soir. Le 2 septembre: ventre douloureux, météorisé; température s'abaisse un peu; pas de réaction locale au point d'injection. Calomel — 0.30 gr. et huile de ricin. Le 3, malade très faible; pouls accéléré. On lui injecte encore 20 c. c. de sérum. Le 4, langue sèche, selles liquides. Le 5, pouls plus ample; température s'abaisse. De nouveau on lui injecte 15 c. c. de sérum. Le 6, température s'élève; pouls 120, rapide; ventre douloureux. Le malade a mangé des prunes crues. Calomel et huile de ricin. Le 7, délire; langue saburrale, sèche; adynamie. Le 8, diarrhée; langue humide, moins sale; pouls ample, 90. Encore une fois, on lui injecte 10 c. c. de sérum. Le 9 et le 10, état général s'améliore; température a baissé; langue propre, humide; constipation. Huile de ricin. Le 11 et le 12, presque pas de fièvre. Le 13, matité à la percussion sous l'omoplate droite dans une étendue peu considérable et respiration bronchique; toux; crachats rares, rouillés. Le 14 et le 15 — état sub-fébrile; les symptômes de la pneumonie moins marqués. Le 16: pas de fièvre; un peu de toux; selles normales. Le 4 octobre, le malade sort guéri.

Observ. 3. — Jean Krz., 19 ans. Le 17 septembre — malade depuis 3 jours; adynamie; céphalalgie; diarrhée; ventre ballonné, douloureux; rate tuméfiée, à partir de la VIII-ème côte, palpable, douloureuse. Le 18, même état. Le 19 — stupeur; langue sèche. On lui injecte 20 c. c. de sérum. Le 20, langue humide, propre. On lui injecte encore 20 c. c. de sérum. Le 21, température s'abaisse; état général bon. Le 22, à midi, on lui injecte de nouveau 15 c. c. de sérum. Même jour, à 3 heures du soir, frisson violent, température s'élève. A 9 heures du soir, sueurs qui durent jusqu'au lendemain matin; température s'abaisse. Le 23, état général bon; langue humide; selles spontanées, normales. Le 24, même état. Le 25, état sub-fébrile. On lui injecte 20 c. c. de sérum. Le 26, sueurs toute la nuit; état général très bon. Le 27, vers midi, température com-

mence à s'élever. On lui injecte 20 c. c. de sérum. Trois heures après, frisson violent, température s'est élevée notablement. Le 28, sueurs toute la nuit; température s'abaisse. Le 29, état sub-fébrile. Encore une fois, on lui injecte 10 c. c. de sérum. Après cela, température descend à la normale et le malade se rétablit peu à peu.

Observ. 4. — Joseph Am., 17 ans. Le malade entre à l'hôpital le 13 septembre, le 4-ème jour de sa maladie qui a débuté par des frissons et la céphalalgie. Diarrhée; ventre relâché, douloureux; gargouillement dans la fosse iliaque droite; rate à partir de la VIII-ème côte, palpable; langue saburrale. Le 15 — diarrhée. On lui injecte 20 c. c. de sérum. Quatre heures après, frissons violents, élévation de la température. Le 16, sueurs le matin; température s'abaisse; langue humide; conscience parfaite. On lui injecte 10 c. c. de sérum. Le 17, sueurs nocturnes; le soir, température s'élève. Le 18, le soir, température s'abaisse à la normale et ne s'élève plus depuis. État général excellent. Selles normales.

Observ. 5. — François Koch., 40 ans. Début de la maladie le 23 août 1906 par des frissons violents, céphalalgie, courbature. Fièvre; pas de diarrhée; apathie; ventre ballonné, douloureux; rate à partir de la VII-ème côte, palpable, douloureuse; langue saburrale, sèche. Calomel et huile de ricin. Le 29, malade apathique, gémit. On lui injecte 20 c. c. de sérum. Le 30, température s'abaisse un peu; pouls fort, ample. Le 31, on lui injecte encore 20 c. c. de sérum. Huile de ricin. Le 1 septembre, état général bon. On lui injecte 20 c. c. de sérum. Le 2, état sub-fébrile; conscience parfaite; rate molle, non douloureuse. Le 3, sueurs nocturnes peu abondantes. Température s'abaisse à la normale et ne s'élève plus depuis. Le 20 septembre, le malade sort de l'hôpital, guéri.

Un coup d'oeil, même superficiel, jeté sur les observations rapportées ci-dessus, et encore mieux sur les tracés qui les accompagnent, nous fait voir, combien est manifeste et spécifique l'action du sérum antityphique utilisé dans ces cas. Cette action ressort d'une manière encore plus évidente, si nous comparons les courbes de la température et du pouls dans les cas où j'ai employé mon sérum avec ces courbes du cas typique de fièvre typhoïde (Observ. 1) où ce sérum n'a pas été employé. Je dois encore faire remarquer que sous l'action du sérum, simultanément avec l'abaissement de la température, diminue la fréquence du pouls dont les caractères se modifient aussi; en même temps disparaissent les

troubles digestifs, la diarrhée et tous ces symptômes graves qui sont connus sous le nom d'état typhoïde. Je pense qu'il est impossible d'exiger d'un sérum thérapeutique plus que ne nous donne mon sérum antityphique. Jusqu'à présent il n'a qu'un seul défaut: c'est qu'il est trop dilué. C'est pourquoi il faut l'injecter à doses très fortes de 20 c. c. en une fois. On peut cependant facilement remédier à cet état des choses, en préparant un sérum plus concentré, ce qui ne présente aucune difficulté.

Quant à ces symptômes qui apparaissent après l'injection du sérum (voir mes observations 3 et 4), c'est-à-dire: frissons, élévation de la température, sueurs, je crois qu'il faut les attribuer à l'action bactéricide du sérum. D'ailleurs, je n'ai pas encore étudié suffisamment cette question, je dois donc me borner pour le moment à cette remarque générale.

Je ne parlerai pas ici de l'action des autres sérums thérapeutiques que j'ai préparés d'après ma méthode, comme: le sérum antituberculeux, l'antistreptococcique, l'antipneumococcique et l'anticholérique, car mes expériences sur ceux-ci sont encore trop peu nombreuses. Je suis cependant persuadé fortement que leur emploi va nous donner des résultats thérapeutiques qui ne céderont rien à ceux que j'ai obtenus, en employant les sérums antidiphthérique et antityphique.

Mais ce n'est pas ce qui m'importe pour le moment. Derrière le côté pratique de cette question se trouve le côté théorique beaucoup plus important. C'est la solution du problème de la possibilité de préparation des sérums thérapeutiques d'une manière artificielle par la voie chimique, pour ainsi dire, à l'aide de transformation du protoplasme des microbes mêmes, c'est-à-dire de préparation des sérums de la même substance dont se forment les toxines meurtrières pour les organismes animaux. C'est une question d'importance capitale et je pense ne m'éloigner pas beaucoup de la vérité, si j'exprime la supposition que les résultats que j'ai obtenus doivent influencer sur la modification de nos opinions sur la nature et l'origine des toxines dans la cellule microbienne, ainsi que sur le processus, le mécanisme, de la formation des antitoxines dans l'organisme animal infecté par les microbes donnés.

Je ne veux point préjuger la question, si l'idée avancée par moi va se maintenir telle quelle devant les recherches ultérieures, si la méthode, que j'ai élaborée, d'obtention des antitoxines du corps

même des microbes, ne va pas subir des changements, des améliorations. En tout cas cependant l'idée suggérée par moi fait un pas en avant dans la question si compliquée et si éminemment intéressante, dans l'étude des toxines et des antitoxines en général.

Qui voudrait affirmer que les résultats auxquels je suis arrivé dans mon travail sur les antitoxines n'aillent pas dans ce domaine faire revenir notre pensée dans la bonne voie qui avait été tracée par le maître de bactériologie, maître à jamais regrettable, Pasteur, à qui il était donné d'unir dans sa personne l'érudition profonde d'un biologiste avec la précision d'un chimiste expérimenté?

Il me semble que, si la bactériologie en général veut sortir des limites d'empirisme grossier dans lequel elle est plongée aujourd'hui, cela ne peut arriver qu'à l'aide de la chimie. Le revirement pareil commence déjà à s'ébaucher à certains égards, et il faut désirer seulement qu'il devienne plus tranché et que cela arrive le plus tôt possible.

Nakładem Akademii Umiejętności.

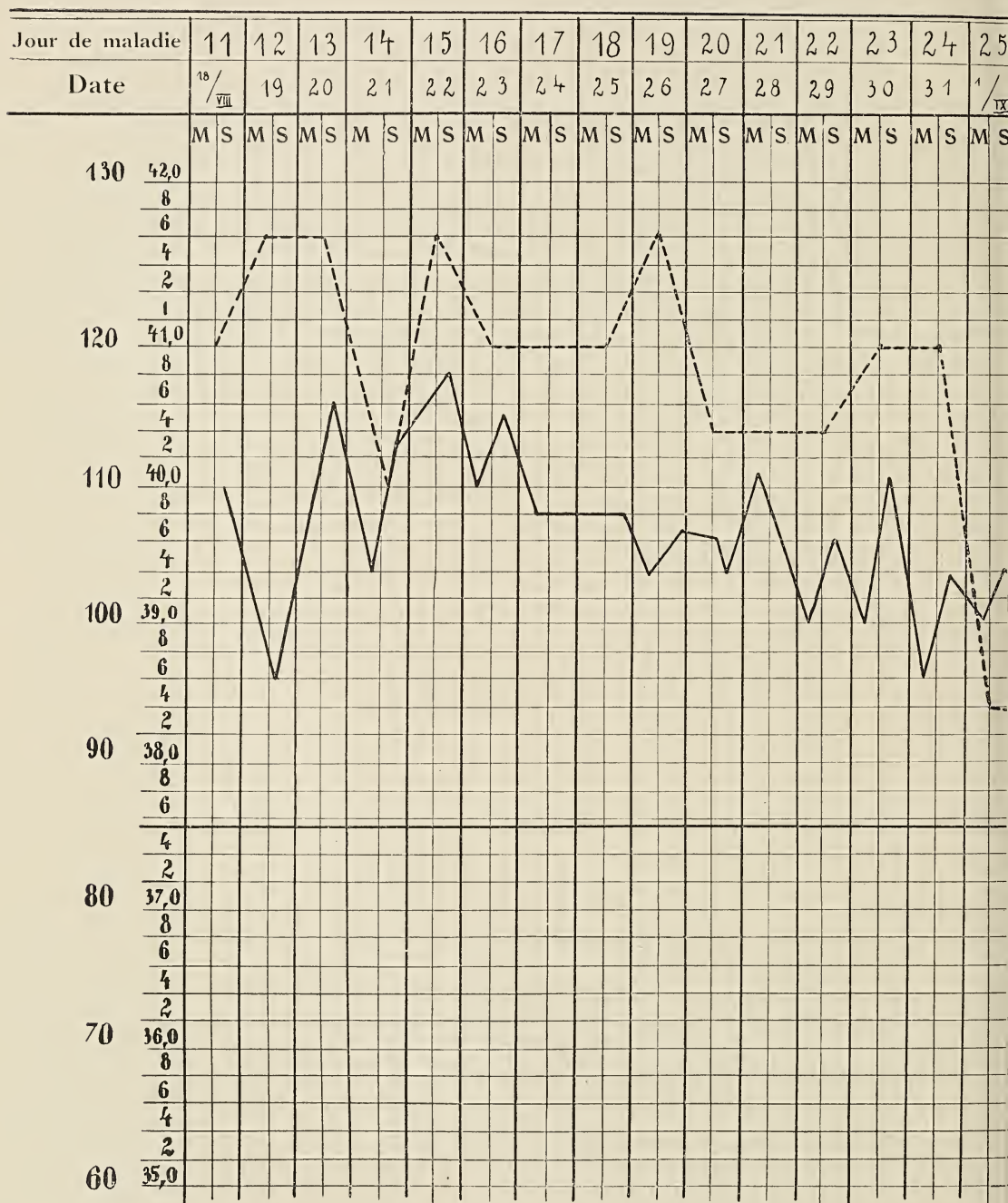
Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostańskiego.

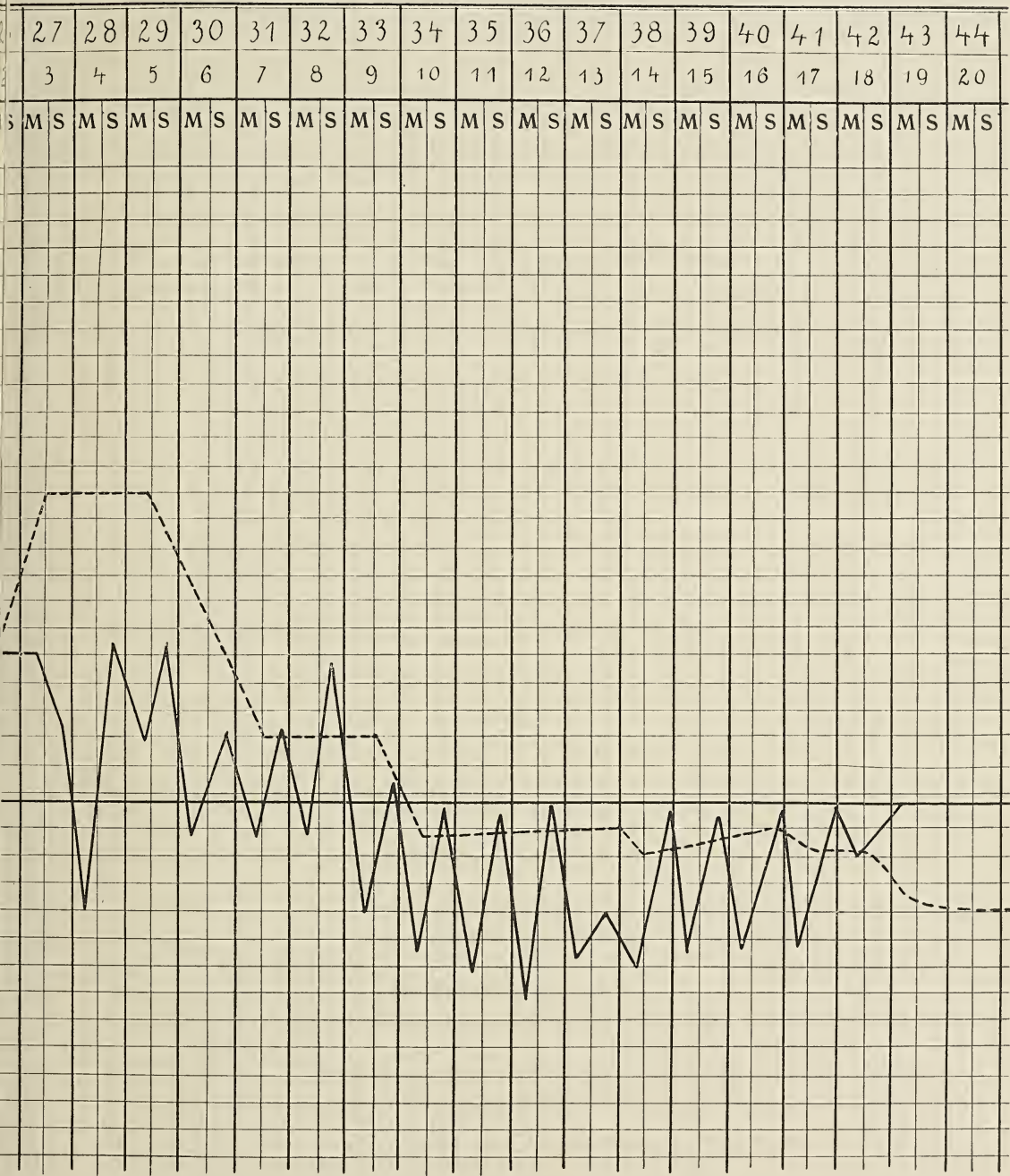
Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

12 Marca 1907.

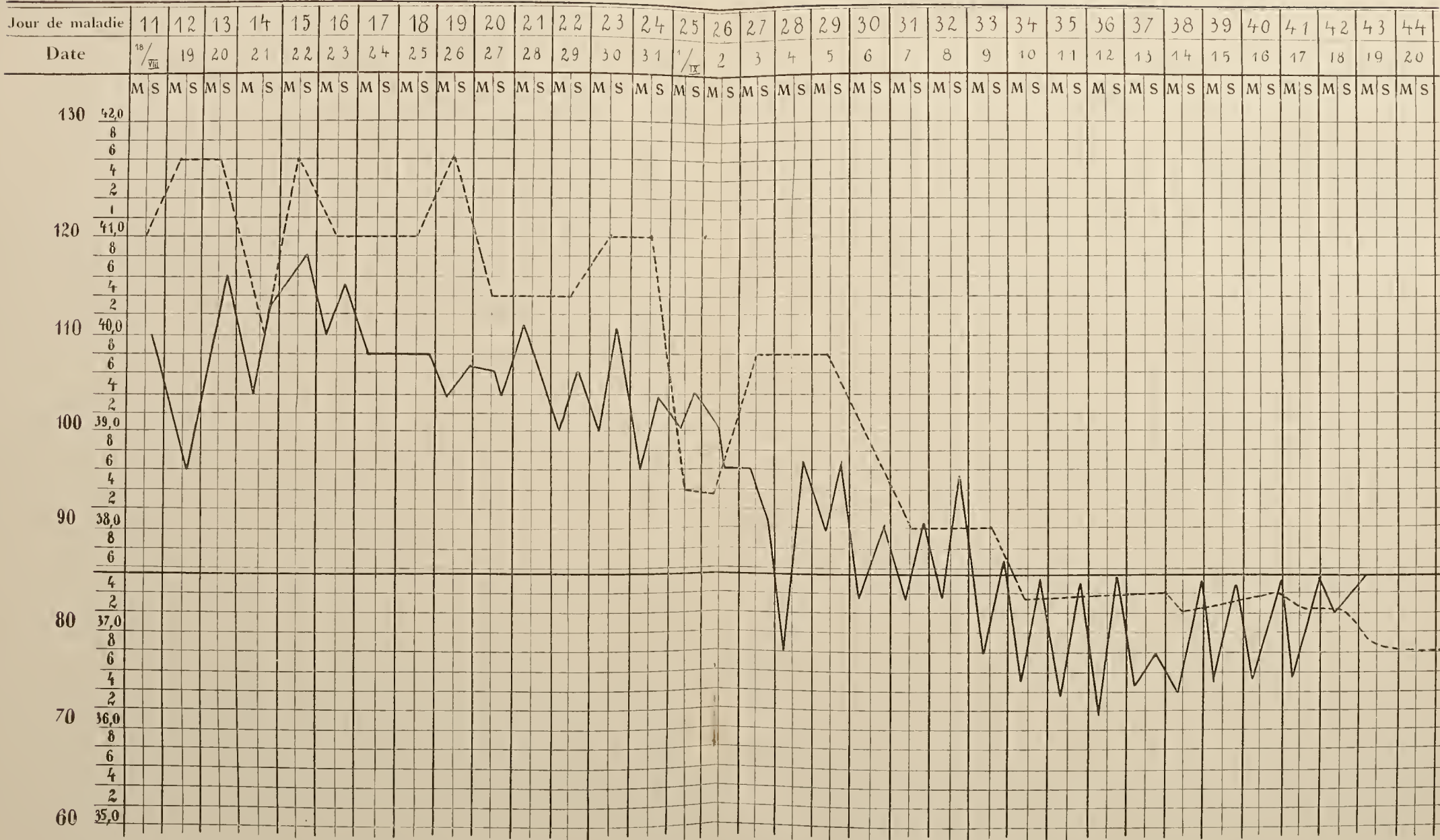
J. C



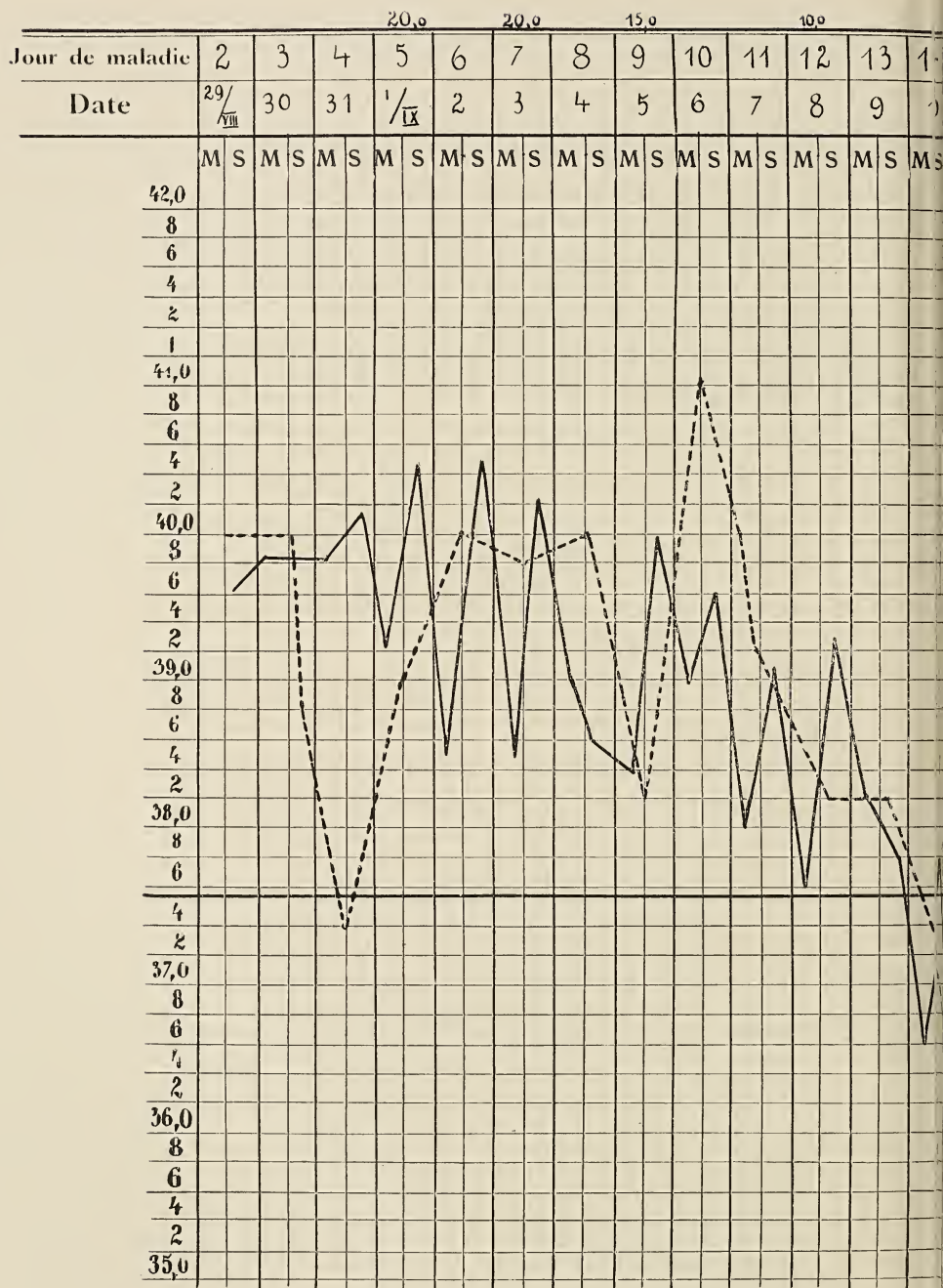
arnik.

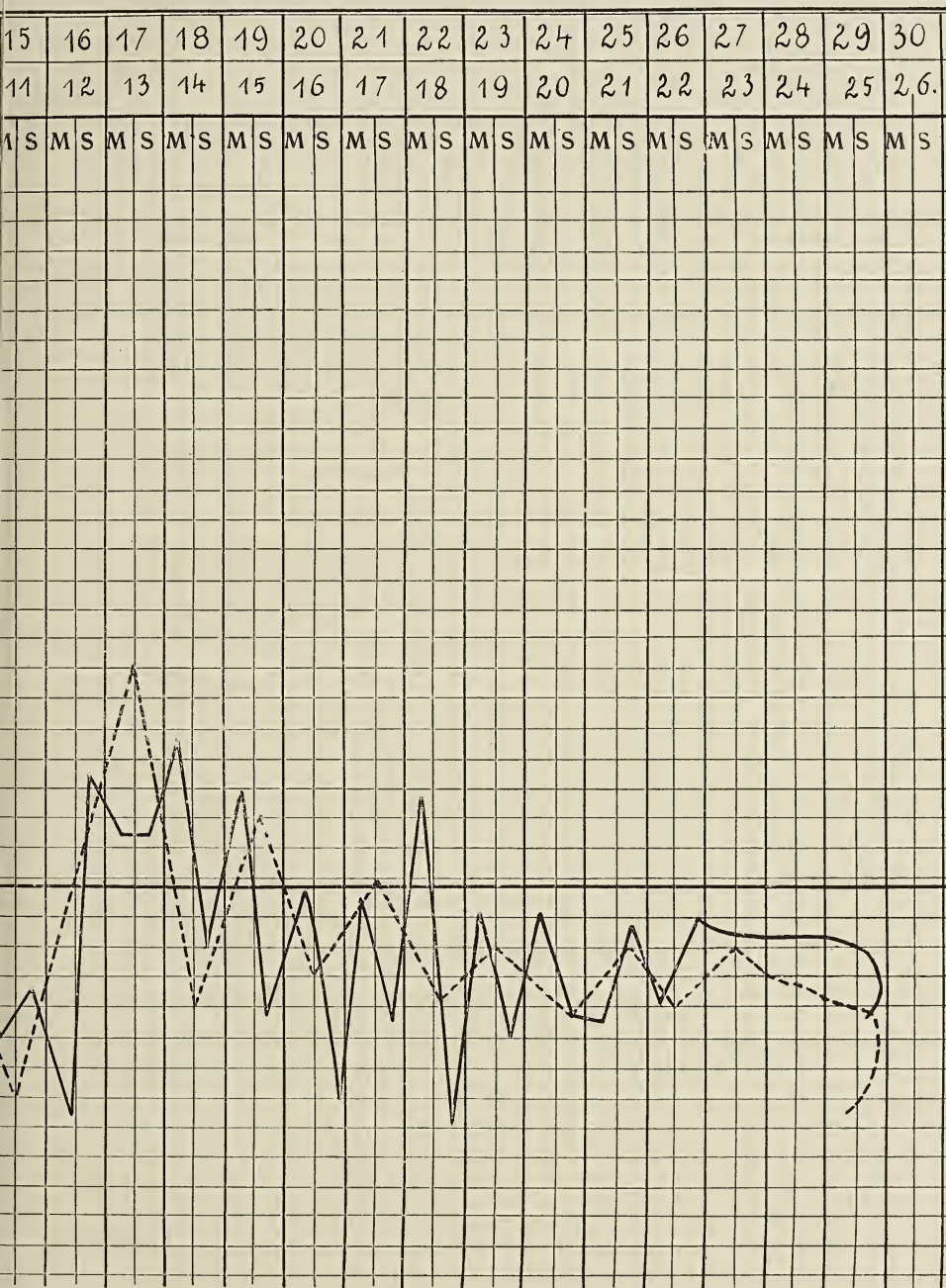


J. Czarnik.

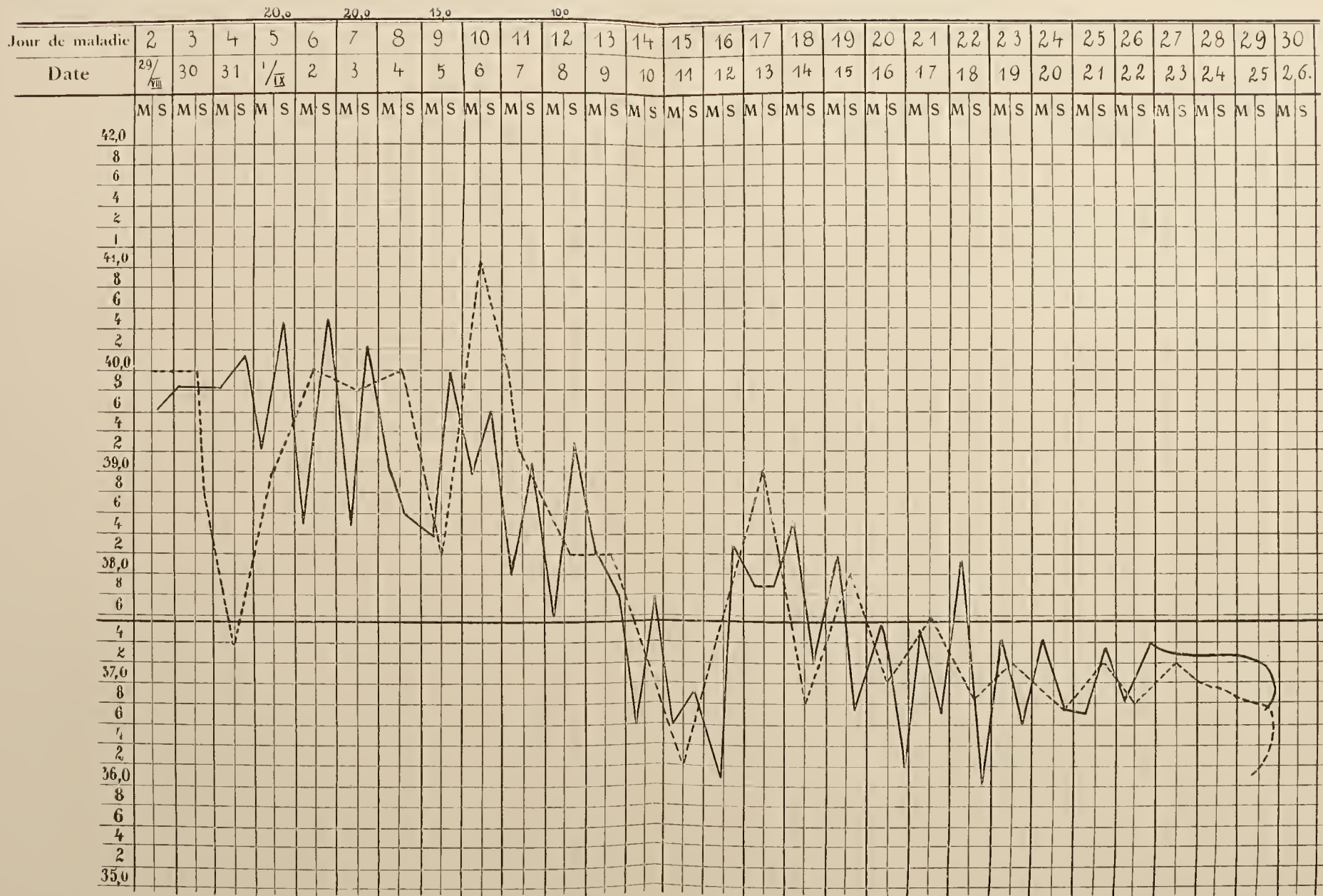


J. Gau

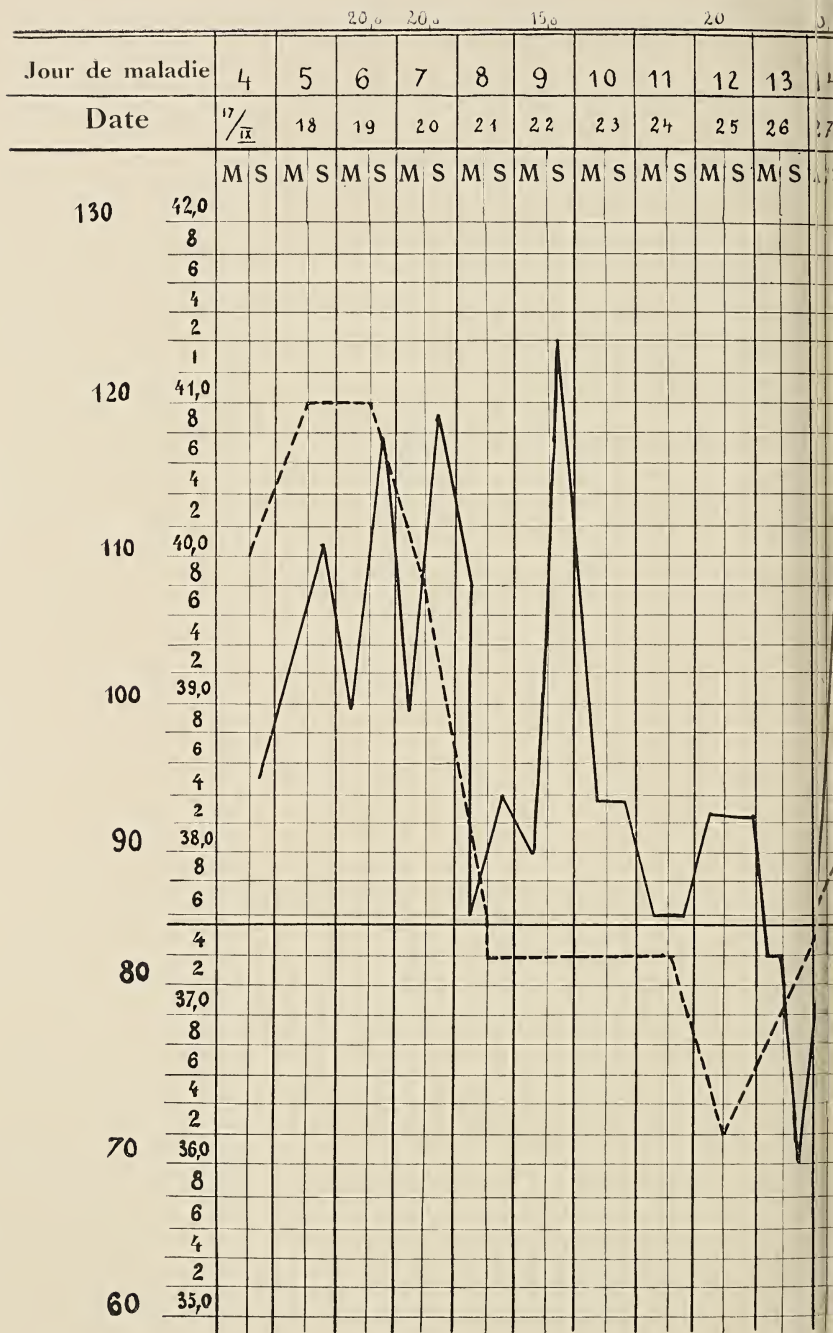




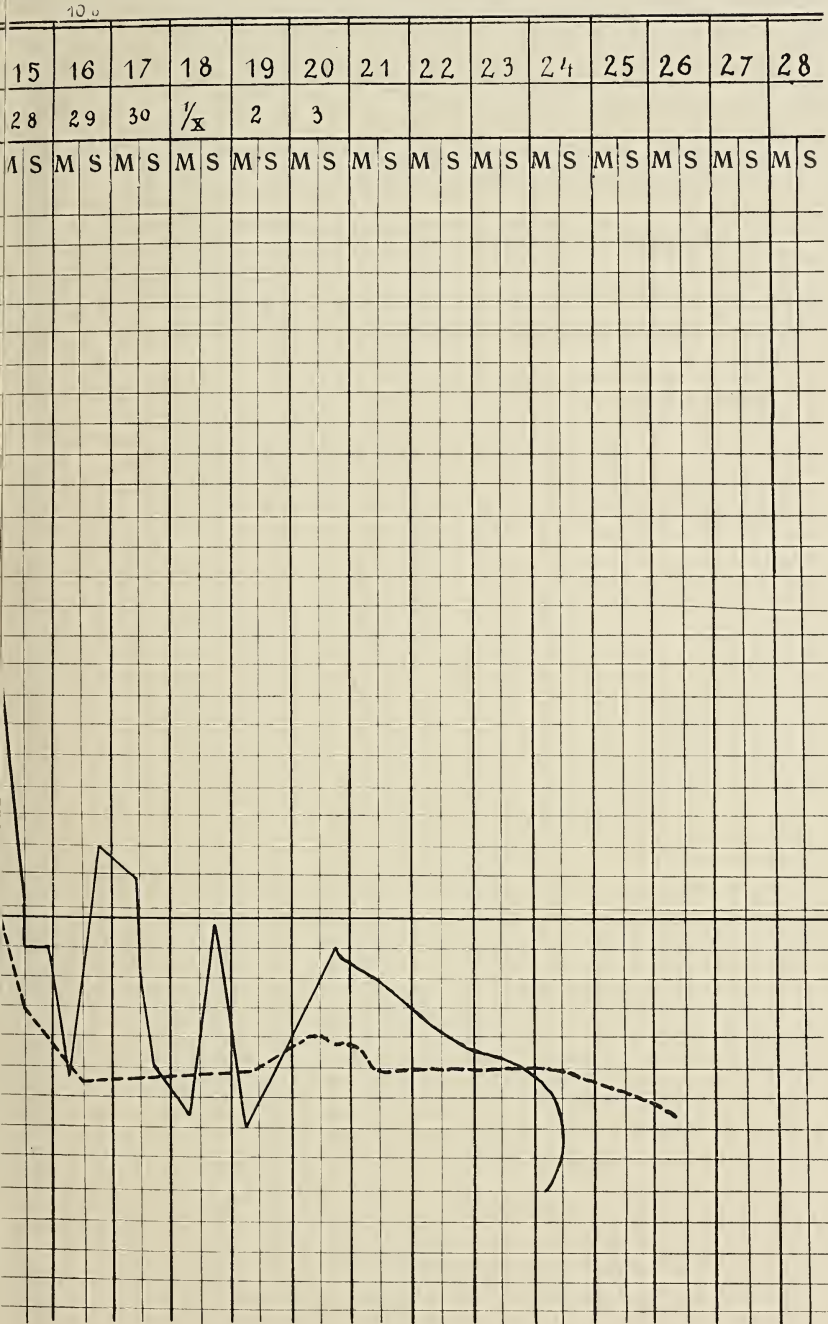
J. Galus.



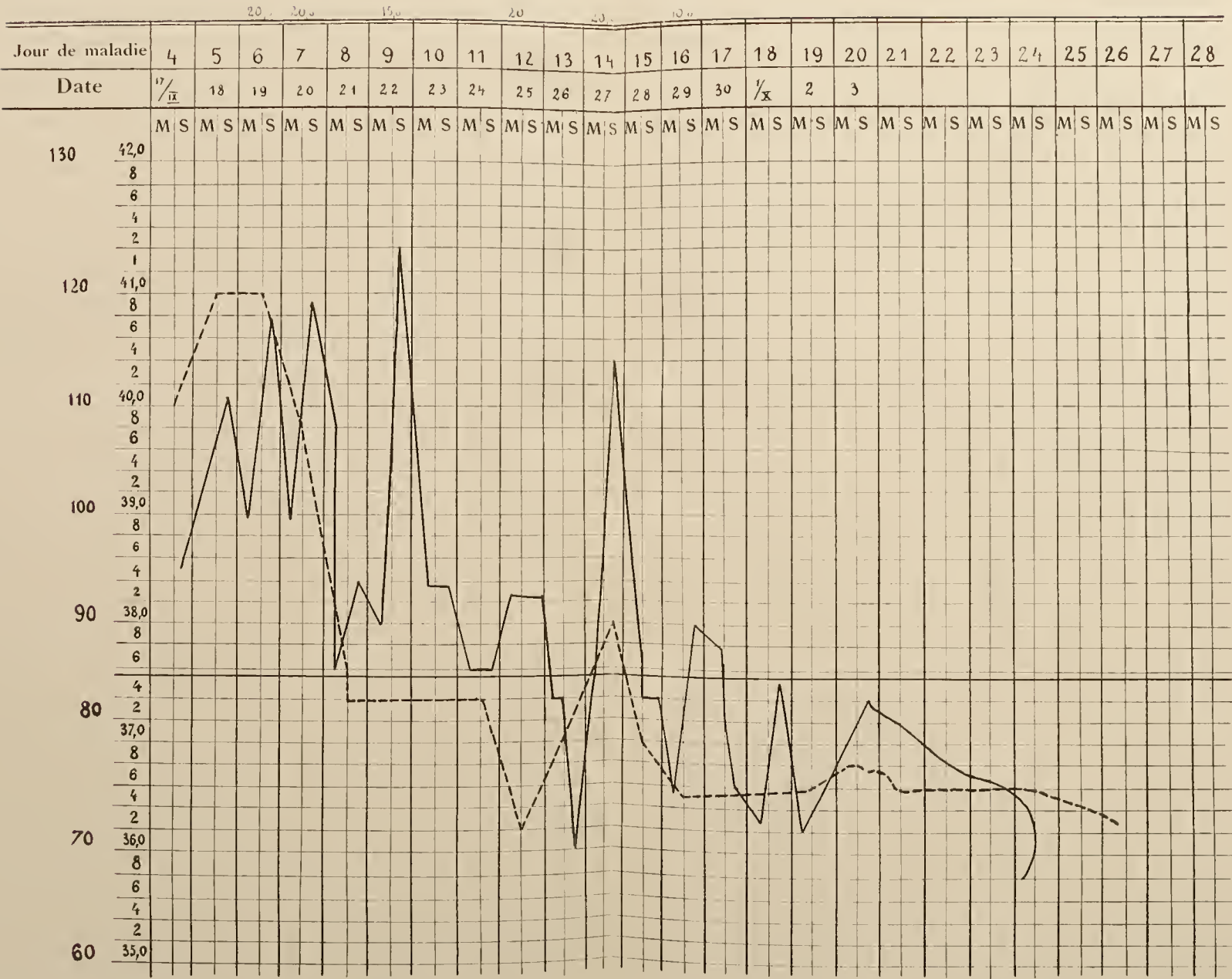
J. Krze



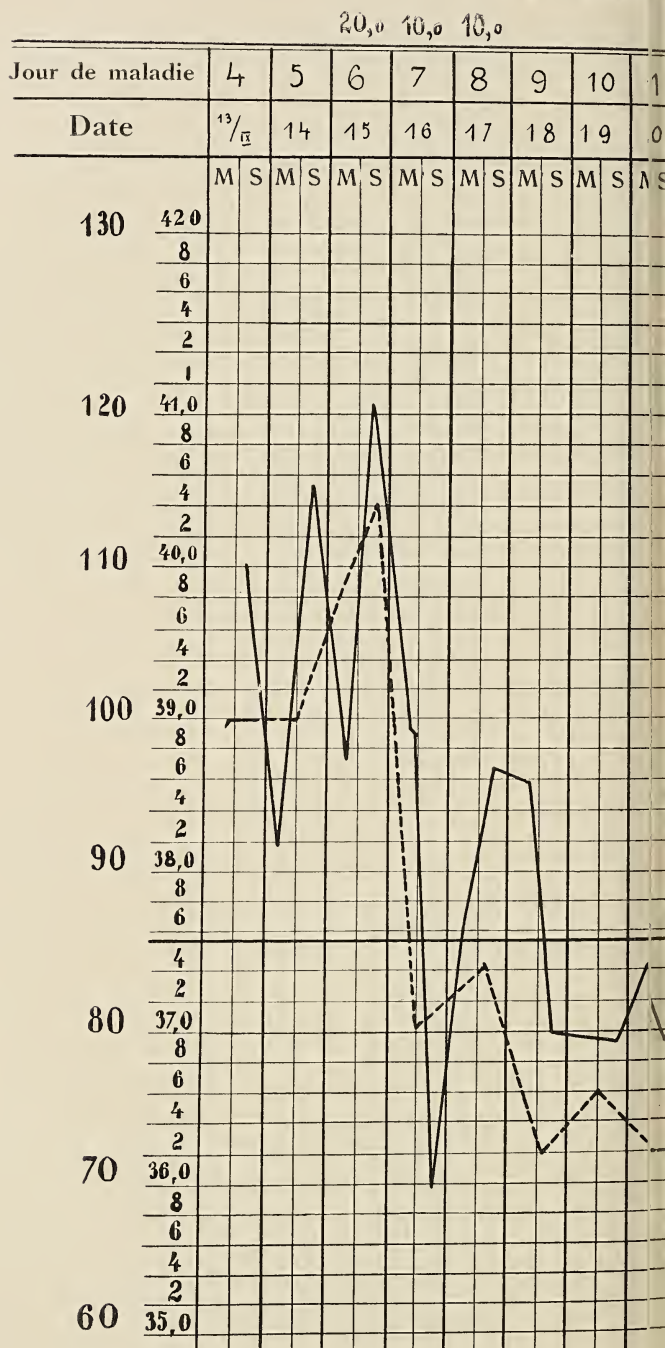
iński.



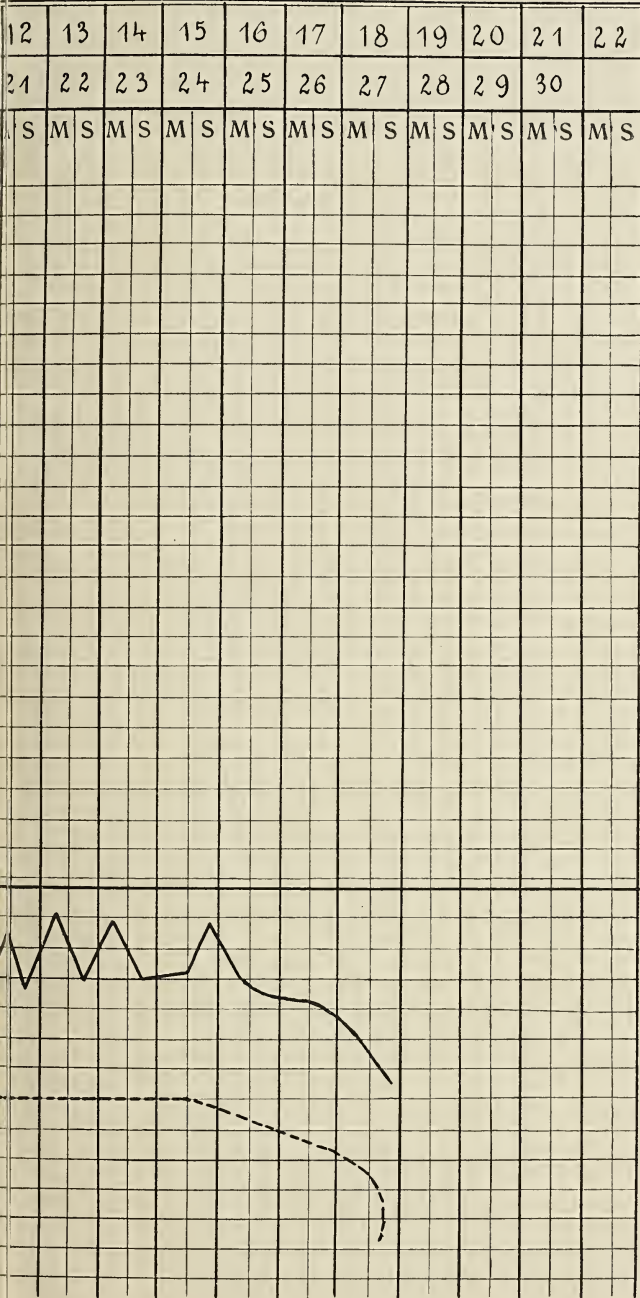
J. Krzemiński.



J. Am

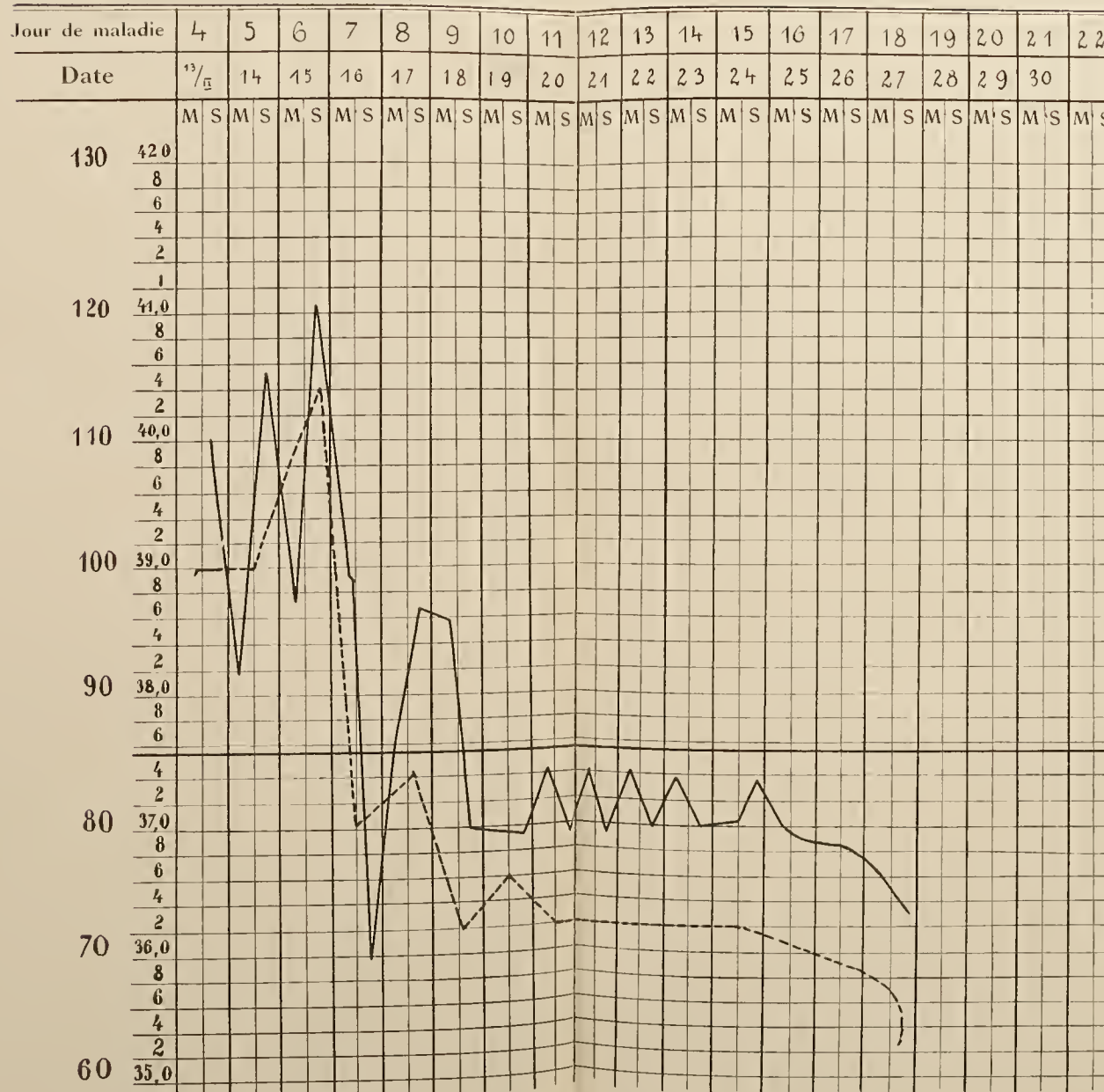


zy.

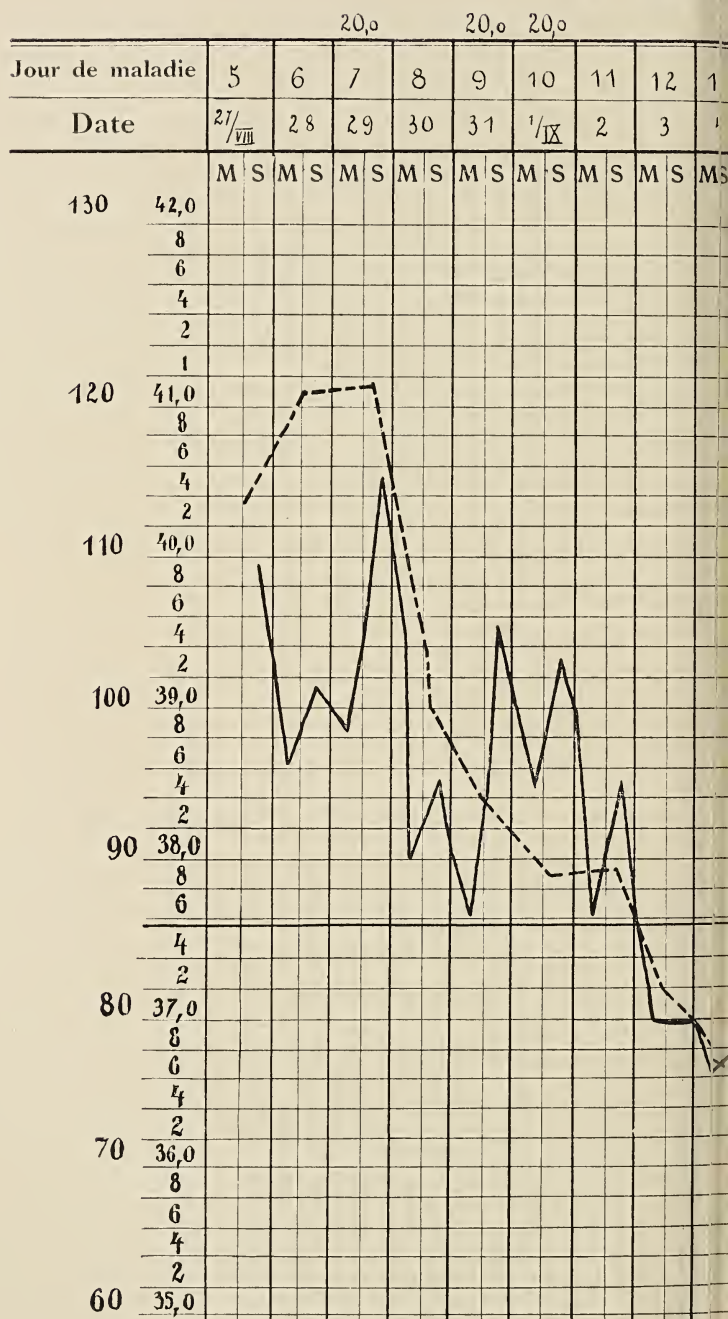


J. Ambrozy.

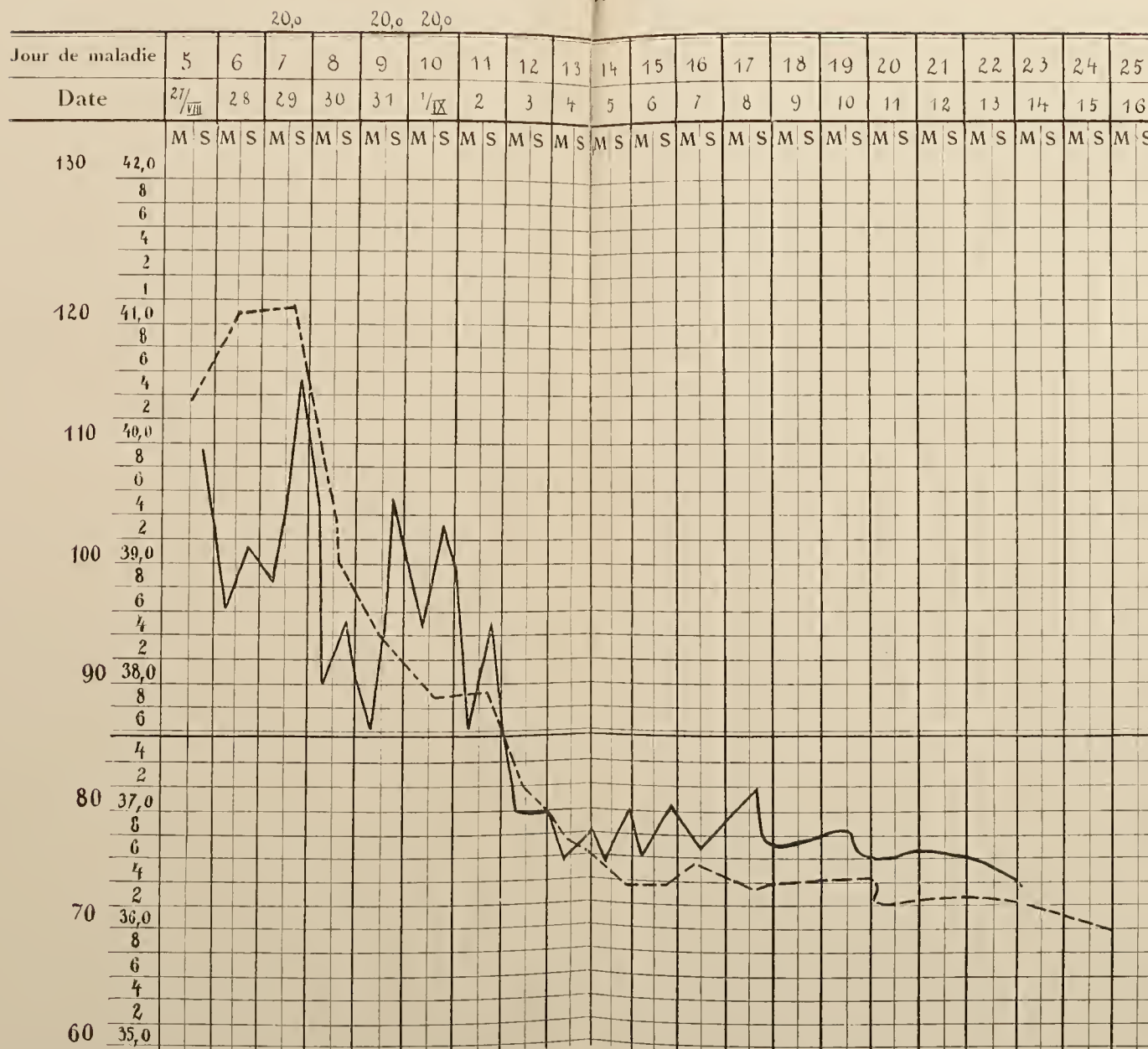
20,0 10,0 10,0



F. Koch



F. Kochanowski.



Explication des tables.

Table Nr. V. (Jan Czarnik).

Tracés du pouls et de la température dans un cas de fièvre typhoïde le plus typique pendant l'épidémie en été et en automne 1906; dans ce cas je n'ai appliqué rien que le traitement symptomatique. La durée d'état fébril était tout à fait ordinaire, comme on peut le voir d'après la table.

Table Nr. VI. (Jan Galus).

Le tracé du pouls et de la température dans un cas de dothiéntérie, dans lequel on appliqua le sérum antityphique. On y voit, qu'après la première injection de 20 ccm de sérum la fièvre, qui était continue, devenait remittente et après la deuxième injection tomba jusqu'à 38°_4 . Après des excès de table, le 4/IX la température s'éleva même jusqu'à 40° , les injections de sérum le 5/IX et 8/IX ont fait tomber la fièvre au terme normal. La nouvelle exacerbation de la fièvre doit être rapportée à la pneumonie catarrhale, qui après quelques jours finit par la guérison complète.

Table Nr. VII. (Jan Krzemiński).

Dans ce cas la fièvre était très opiniâtre; elle s'abaissa seulement après les injections de 40 ccm de sérum. Après la troisième injection de 15 ccm de sérum apparurent les frissons, la température monta alors rapidement jusqu'à 41°_2 et s'abaissa après les sueurs profuses. 25/IX la température s'éleva un peu, mais après l'injection de 20 ccm de sérum s'abaissa, en même temps qu'apparurent les sueurs. L'injection faite, la température monta et s'abaissa dans les mêmes circonstances. Une nouvelle injection de 10 ccm de sérum donna l'abaissement définitif de la température.

Table Nr. VIII. (Józef Ambroży).

Le tracé représenté est une preuve brillante de l'influence du sérum antityphique: la température si élevée pendant les premiers jours de la maladie après des injections de 20, 10 et 10 ccm s'abaissa le 17/IX et le 9-me jour de la maladie tomba jusqu'au terme normal et en resta là.

Table Nr. IX. (Fr. Kochanowski).

Dans ce cas l'activité du sérum se manifesta aussi nettement, que dans le cas précédent. Le tracé de la température, qui pendant les premiers jours de la maladie se tenait à des degrés élevés, tomba légèrement après une injection de 20 ccm le 29/VIII; quand elle monta le jour suivant, on injecta deux doses de sérum à 20 ccm chacune, puis la température tomba le 3/IX définitivement et resta normale.

Dans toutes les tables les tracés de la température sont désignés par des lignes continues et les tracés du pouls — par des lignes interrompues.

PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(wydawnictwo polskie)

à Cracovie

Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to. vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII. (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochranovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Czersensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andreae Critii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI^e et XVII^e siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokolowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spec. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chro-nicorum Barnardi Vapovii pars posterior. ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza com-mentarii 1654 — 1668 ed. Serebryński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profes-sae S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokolowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XVI, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 vo-lumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1620—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. + Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) in 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III. VI — XXXIII, 67 planches, vol. I. II. IV. V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraison (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świętek J., »Lud nadrański, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo. 1893. — 5 k. 20 h. »Historia jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historii polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1877—1888*). 8-vo. 1889. — 4 k.

N° 3.

MARS.

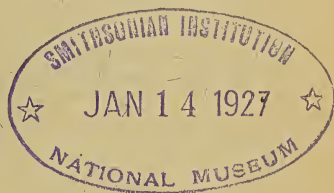
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT : S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

a) classe de philologie,

b) classe d'histoire et de philosophie,

c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie

sous la direction de M. Joseph Rostafiński,

Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 3.

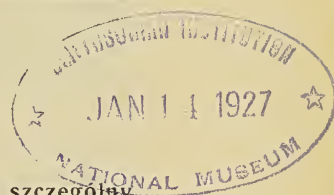
Mars

1907.

Sommaire: 12. M. S. ZAREMBA. L'équation biharmonique et une classe remarquable de fonctions fondamentales harmoniques.
13. M. A. BOLLAND. Sur la réaction du gaïac et de l'oxyhémoglobine.
14. M. E. JENTYS. Sur la nature chimique et la structure de l'amidon.

Séance du lundi 4 Mars 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.



12. M. S. ZAREMBA m. c. Równanie biharmonijne i pewien szczególny rodzaj funkcyi harmonijnych zasadniczych. (*L'équation biharmonique et une classe remarquable de fonctions fondamentales harmoniques*).

I. Introduction p. 147. — II. Définition et existence des nouvelles fonctions harmoniques fondamentales p. 149. — III. Application des nouvelles fonctions fondamentales à l'intégration de l'équation biharmonique p. 156. — IV. Aire limitée par un cercle ou par deux cercles concentriques p. 159. — V. Aire elliptique p. 171.

I. Introduction.

§ 1. Considérons, dans le plan ou dans l'espace, un domaine (D) limité par une frontière (S). On sait que, sous le bénéfice de quelques hypothèses très générales quand à la nature du domaine (D), il est possible de lui faire correspondre de différentes manières un ensemble dénombrable de fonctions harmoniques¹⁾:

$$u_1, u_2, u_3, \dots \quad (1)$$

telles que toute fonction v , harmonique à l'intérieur du domaine (D) et vérifiant certaines conditions de continuité dans le voisinage de la frontière, puisse être représentée par la formule suivante:

$$v = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k u_k \quad (2)$$

où les c_k désignent des constantes.

¹⁾ Conformément à l'usage j'appelle „fonction harmonique dans un domaine“ toute fonction vérifiant l'équation de Laplace à l'intérieur de ce domaine.

Nous dirons que tout ensemble de fonctions tel que l'ensemble (1), constitue un système complet de fonctions fondamentales harmoniques relatives au domaine (D).

Il existe des fonctions fondamentales harmoniques qui sont particulièrement remarquables pour la raison suivante: connaissant le système complet de ces fonctions pour un certain domaine (D), on a non seulement le moyen de résoudre, pour ce domaine, le Problème de Dirichlet ainsi que celui où la fonction harmonique demandée, au lieu de prendre des valeurs périphériques données à l'avance admet, suivant la normale à la frontière, une dérivée ne différant que d'une constante d'une fonction donnée, mais encore celui qui consiste à calculer une fonction biharmonique¹⁾ dans le domaine (D), étant donnée la dérivée de cette fonction suivant la normale à la frontière, et les valeurs périphériques de la fonction elle-même.

Le but principal de ce mémoire est de déterminer dans certains cas particuliers les fonctions fondamentales dont je viens de parler. Je n'étudierai donc, pour le moment, la théorie générale de ces fonctions que d'une façon très sommaire, en me réservant de l'exposer sous une forme complète dans un travail sur la théorie générale de l'équation biharmonique.

Je déterminerai les fonctions fondamentales en question pour un domaine circulaire, pour une couronne limitée par deux cercles concentriques et pour un domaine elliptique.

J'obtiendrai par cela même, pour chacun de ces domaines, des solutions nouvelles²⁾ et élégantes des Problèmes mentionnés plus

¹⁾ A l'exemple de plusieurs auteurs j'appelle „fonction biharmonique“ toute intégrale de l'équation du 4-e ordre

$$\Delta^2 v = 0$$

où le symbole opératoire Δ est définie par l'équation symbolique:

$$\Delta = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}.$$

²⁾ L'équation biharmonique a déjà fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux; on consultera en particulier les mémoires suivants:

Lauricella. Integrazione dell'equazione $\Delta^2 (\Delta^2 u) = 0$ in un campo di forma circolare. (Atti della R. Accademia delle scienze di Torino, vol. XXXI; a. 1896).

Levi-Civita. Sull'integrazione dell'equazione $\Delta \Delta = 0$. (Id.; vol. XXXIII; a. 1898).

haut. J'ajoute que la méthode suivie serait certainement applicable dans beaucoup d'autres cas.

II. Définition et existence des nouvelles fonctions fondamentales.

§ 2. Nous supposons que la frontière (S) du domaine (D) vérifie, suivant le nombre de dimensions de ce domaine, les hypothèses adoptées dans mon mémoire: „Sur l'intégration de l'équation $\Delta u + \xi u = 0$ “ (Journal de mathématiques pures et appliquées, 1902) ou dans mon mémoire: „Sur la fonction de Green et quelques-unes de ses applications“. (Bulletin de l'Académie de Cracovie, Novembre 1906).

Considérons deux points A et B du domaine (D) et désignons par $G(A, B)$ la valeur que prend en ces points la fonction de Green classique relative au domaine (D). Désignons en outre par T l'aire totale ou le volume total du domaine (D) et soit $h(A)$ la fonction des coordonnées du point A qui s'annule sur la frontière (S) du domaine (D) et qui vérifie, à l'intérieur de ce domaine, l'équation

$$\Delta h + \frac{1}{T} = 0, \quad (1)$$

où l'on a:

$$\Delta h = \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}.$$

ou

$$\Delta h = \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2}$$

suivant le nombre de dimensions du domaine (D).

Almansi. Integrazione della doppia equazione di Laplace. (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei; serie 5-a, vol. IX, 1900).

Tommaso Boggio. Integrazione dell'equazione $\Delta^2 \Delta^2 = 0$ in una area elitica. (Atti del R. Istituto Veneto (1900—1901).

Tommaso Boggio. Integrazione dell'equazione $\Delta^2 \Delta^2 = 0$ in una corona circolare e in uno strato sferico. (Atti del R. Instit. Veneto, T. LIX, 1899—1900).

Kojalowicz. Sur une équation aux dérivées partielles du 4-e ordre. (En langue russe). St. Pétersbourg, 1902.

On aura:

$$(2) \quad h(A) = \frac{1}{T} \int_{(D)} G(A, B) d\tilde{r}_B,$$

en désignant par $d\tilde{r}_B$ l'élément du domaine (D) relatif au point B .

Considérons une fonction quelconque $\Phi(A_1, A_2, \dots, A_n)$ des coordonnées des points $(A_1, A_2, \dots, A_n)$. Nous représenterons la dérivée suivant la normale à (S) de la fonction $\Phi(A_1, A_2, \dots, A_n)$ considérée comme fonction des coordonnées du point A_k au moyen du symbole:

$$(3) \quad \frac{d\Phi(A_1, A_2, \dots, A_k, \dots, A_n)}{dN_{A_k}}$$

et nous supposons que la normale est dirigée vers l'intérieur du domaine (D) .

Cela posé, considérons la fonction $F(A, B)$ des coordonnées des points A et B qui, considérée comme fonction des coordonnées du point B jouit des propriétés suivantes:

- 1° Elle vérifie l'équation de Laplace à l'intérieur du domaine (D) .
- 2° Elle satisfait à la condition:

$$(4) \quad \int_{(D)} F(A, B) d\tilde{r}_B = 0,$$

où $d\tilde{r}_B$ représente comme plus haut, l'élément du domaine (D) relatif au point B .

- 3° Elle vérifie la condition aux limites que voici:

$$(5) \quad \frac{dF(A, B)}{dN_B} = \frac{dG(A, B)}{dN_B} - \frac{dh(B)}{dN_B}.$$

La fonction $F(A, B)$ existe, elle est déterminée sans ambiguïté, enfin elle est symétrique par rapport aux points A et B ; en d'autres termes on a identiquement:

$$F(A, B) = F(B, A).$$

On n'éprouvera aucune difficulté à s'assurer de l'exactitude des propositions précédentes.

§ 3. Désignons par $u(A)$ une fonction donnée des coordonnées du point A , harmonique à l'intérieur du domaine (D) et continue

même sur la frontière (S) de ce domaine. Cela posé considérons une fonction $v(A)$ des coordonnées du point A vérifiant l'équation fonctionnelle suivante:

$$v(A) + \lambda \int_{(D)} F(A, B) v(B) d\tilde{t}_B = u(A), \quad (6)$$

où λ représente un paramètre.

L'équation précédente est une équation fonctionnelle fredholmienne. On prouvera aisément soit en s'appuyant sur la belle théorie de M. Fredholm¹⁾ soit en appliquant la méthode de M. Poincaré²⁾ les propositions suivantes:

1° La fonction $v(A)$ existe, elle est une fonction harmonique des coordonnées du point A et, considérée comme fonction du paramètre λ , elle est une fonction analytique qui, à distance finie, n'admet pour points singuliers que des pôles simples, réels et positifs.

2° Si l'on désigne par λ' un pôle de la fonction $v(A)$, le résidu correspondant $V(A)$ satisfait à l'équation fonctionnelle

$$V(A) + \lambda' \int_{(D)} V(B) F(A, B) d\tilde{t}_B = 0. \quad (7)$$

3° Toute fonction continue $V(A)$ vérifiant une équation fonctionnelle de la forme (7) est nécessairement une fonction harmonique, combinaison linéaire et homogène à coefficients constants d'un nombre fini de termes pris dans une certaine suite infinie de fonctions harmoniques réelles:

$$V_1(A), V_2(A), V_3(A) \dots, \quad (8)$$

jouissant des propriétés suivantes:

A) On a:

$$V_k(A) + \lambda_k \int_{(D)} V_k(B) F(A, B) d\tilde{t}_B \quad (k = 1, 2, 3 \dots) \quad (9)$$

en désignant par λ_k une constante nécessairement positive et que nous appellerons nombre caractéristique de la fonction V_k .

¹⁾ Sur une classe d'équations fonctionnelles. Acta mathematica 1903. Voir aussi un mémoire de l'année 1899 cité dans ce travail.

²⁾ Sur les équations de la Physique. Rendiconti del Circolo matematico di Palermo 1894.

B) Il n'existe aucune relation linéaire et homogène à coefficients constants entre un nombre fini de fonctions faisant partie de la suite (8).

C) L'inégalité

$$(10) \quad k \neq k'$$

entraîne les relations suivantes:

$$(11) \quad \int_{(D)} V_k V_{k'} d\bar{i} = \int_{(S)} \frac{dV_k}{dN} V_{k'} ds = \int_{(S)} \frac{dV_{k'}}{dN} V_k ds = 0.$$

D) On a:

$$(12) \quad \int_{(D)} V_k^2 d\bar{i} = 1.$$

E) On a:

$$(12 \text{ a}) \quad \int_{(D)} V_k d\bar{i} = 0 \quad (k = 1, 2, 3 \dots)$$

F) On a:

$$(13) \quad \lambda_k \leq \lambda_{k+1} \quad (k = 1, 2, 3 \dots)$$

G) La suite:

$$(14) \quad \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$$

est indéfiniment croissante; elle ne peut donc contenir qu'un nombre limité de termes ayant une même valeur.

4° D'après ce qui précède, toute fonction continue $V(A)$ vérifiant une équation fonctionnelle de la forme (7) peut être représentée au moyen d'une formule de la forme:

$$(15) \quad V(A) = C_1 V_p(A) + C_2 V_{p+1}(A) + \dots + C_q V_{p+q-1}(A)$$

en désignant par $C_1, C_2, \dots, C_q$ des coefficients constants. On vérifiera sans peine que l'on aura alors:

$$(16) \quad \lambda' = \lambda_k \quad (k = p, p+1, \dots, p+q-1).$$

$$(17) \quad C_i = \int_{(D)} V V_{q+i-1} d\bar{i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, q).$$

5° La fonction $V(A)$ que nous venons d'envisager étant considérée comme le résidu relatif à un pôle λ' de la fonction $v(A)$ définie par l'équation (6), les coefficients C_i dans la formule (15) auront les valeurs suivantes:

$$C_i = -\lambda_k \int_{(D)} u V_{r+i-1} d\tilde{t} \quad (i = 1, 2, 3 \dots q). \quad (18)$$

6° La fonction $v(A)$, définie par l'équation (6) et considérée comme fonction du paramètre λ , admet effectivement un pôle au moins, à moins que l'on n'ait identiquement:

$$\int_{(D)} u(B) F(A, B) d\tilde{t}_B = 0. \quad (19)$$

§ 4. N'ayant pas l'intention de développer ici d'une façon complète la théorie ébauchée au § précédent, je me bornerai à énoncer sans démonstration les théorèmes suivants.

Théorème I. Soit $u(A)$ une fonction donnée, harmonique à l'intérieur du domaine (D) et continue sur la frontière. Désignons par T l'aire totale du domaine (D) ou, si le domaine considéré avait trois dimensions, le volume de ce domaine et, en représentant par $d\tilde{t}$ un élément du domaine en question, posons:

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= \frac{1}{T} \int_{(D)} u d\tilde{t} \\ c_k &= \int_{(D)} u V_k d\tilde{t} \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Lorsque la série:

$$c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A) \quad (21)$$

est uniformément convergente dans toute l'étendue du domaine (D) , on a:

$$u(A) = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A). \quad (22)$$

Théorème II. Lorsque l'intégrale:

$$(23) \quad \int_{(D)} u^2 d\tilde{t}$$

a un sens, on a¹⁾ :

$$(24) \quad \int_{(D)} u^2 d\tilde{t} \geq T c_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2.$$

Théorème III. Lorsque le point A varie à l'intérieur du domaine (D) de façon que sa plus courte distance à la frontière admette une limite inférieure non nulle, la série:

$$(25) \quad \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ V_k(A) \right\}^2$$

reste uniformément convergente.

Théorème IV. Lorsque l'intégrale (23) a un sens et lorsqu'en outre la relation (24) prend la forme:

$$(26) \quad \int_{(D)} u^2 d\tilde{t} = T c_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2,$$

on a la formule suivante:

$$(27) \quad u(A) = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A)$$

la série du second membre étant absolument et uniformément convergente pour tout ensemble de positions du point A où la plus courte distance de ce point à la frontière du domaine (D) admet une limite inférieure non nulle; sur la frontière (S) elle-même du domaine (D) , la série considérée pourra être divergente.

On peut encore démontrer ceci: la relation (26) a toujours lieu dans le cas où la fonction u reste continue sur la frontière du domaine (D) ; elle a même lieu dans certains cas où la fonction u cesse d'être continue sur la frontière du domaine considéré. J'ajoute que, dans les cas particuliers qui seront considérés plus loin, la re-

¹⁾ Voir Stekloff. Sur certaines égalités générales communes à plusieurs séries de fonctions souvent employées dans l'Analyse. Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg 1904).

lation (26) est, comme je le démontrerai plus bas, vérifiée sous la seule condition que l'intégrale (23) ait un sens.

Les fonctions (8) sont précisément les nouvelles fonctions fondamentales dont il a été question dans l'introduction.

§ 5. Désignons par $\sigma(E)$ la valeur en un point E de la frontière (S) du domaine (D) d'une fonction continue donnée définie sur (S) et envisageons les deux problèmes où il s'agirait de déterminer une fonction $u(A)$, harmonique dans le domaine (D) , de façon qu'en tout point E situé sur (S) , l'on ait:

$$u(F) = \sigma(E) \quad (28)$$

ou

$$\frac{du}{dN_F} = \sigma(E) + \text{Const.} \quad (29)$$

Dans les deux cas la fonction u sera continue même sur la frontière (S) du domaine (D) . Donc, d'après ce que nous avons vu à la fin du § précédent, il sera possible de la développer en une série de la forme (27). Par conséquent, dans les deux cas, la solution se ramène au calcul des constantes:

$$c_0, c_1, c_2, \dots \quad (30)$$

Considérons d'abord le cas où la fonction demandée doit satisfaire à la condition (28). La première des équations (20) et la formule (2) donnent:

$$c_0 = \int_{(S)} \sigma \frac{dh}{dN} ds. \quad (31)$$

Les autres équations du système (20) et les équations (9) donnent:

$$c_k = - \frac{1}{\lambda_k} \int_{(S)} \sigma \cdot \frac{dV_k}{dN} ds \quad (32)$$

en tenant compte de l'équation (5), des relations (12 a) et de l'équation (28).

Passons au cas où la fonction demandée doit vérifier l'équation (29). La constante c_0 restera évidemment arbitraire; quant aux autres constantes, on s'assurera sans peine qu'elles pourront être calculées au moyen des formules suivantes:

$$(33) \quad c_k = - \frac{1}{\lambda_k} \int_{(S)} \sigma V_k ds \quad (k = 1, 2, 3 \dots)$$

En résumé, dans les deux cas, il est possible de calculer facilement au moyen des données les coefficients de la série (27). Donc nos fonctions fondamentales fournissent bien la solution de chacun des problèmes que nous venons de considérer, à condition toutefois que l'on connaisse la fonction h ou au moins la quantité $\frac{dh}{dN}$.

Voici maintenant une question qui se présente d'elle-même: la fonction u étant parfaitement déterminée, en est-il de même des coefficients:

$$c_0, c_1, c_2, \dots$$

de la série (27)? On prouvera sans peine qu'il faut répondre par l'affirmative dans le cas où l'intégrale (23) a un sens et où l'on exige que l'intégrale:

$$\int_D \left\{ \sum_{k=1}^p c_k V_k \right\}^2 d\tau$$

ne croisse pas indéfiniment en même temps que le nombre p .

III. Application des nouvelles fonctions fondamentales à l'intégration de l'équation biharmonique.

§ 6. Soit à déterminer une fonction v biharmonique à l'intérieur du domaine (D) et vérifiant à la frontière (S) les conditions suivantes:

$$(1) \quad v = \sigma,$$

$$(2) \quad \frac{dv}{dN} = \sigma_1$$

en désignant par σ et σ_1 des fonctions continues données définies sur (S) .

Définissons la fonction u au moyen de l'équation:

$$(3) \quad \Delta v + u = 0.$$

La fonction u sera évidemment harmonique à l'intérieur du domaine (D) .

Dans beaucoup de cas, il est possible de prévoir à l'avance que l'intégrale:

$$\int_{(D)} u^2 d\tilde{t}$$

a un sens et que la fonction u peut être représentée par la série (27) du chapitre précédent, les coefficients ayant les valeurs (20).

C'est ce qui arrive notamment, comme je le démontre dans un mémoire que je compte publier ultérieurement, dans le cas qui se présente quand on étudie l'équation d'une plaque élastique encastree.

Quoi qu'il en soit, supposons que la fonction u vérifie les conditions précédentes et proposons-nous de calculer les coefficients de la série (27) au moyen des données. A cet effet, désignons pour un moment par V une fonction quelconque harmonique à l'intérieur du domaine (D) . Le théorème de Green nous donne:

$$\int_{(D)} V \Delta v d\tilde{t} + \int_{(S)} V \frac{dv}{dN} ds = \int_{(S)} v \frac{dV}{dN} ds,$$

d'où:

$$\int_{(D)} u V d\tilde{t} = \int_{(S)} V \sigma_1 ds - \int_{(S)} \sigma \frac{dV}{dN} ds \quad (4)$$

en vertu de (1), (2) et (3).

Reportons-nous aux formules (20) du chapitre précédent et, dans l'équation (4) remplaçons V successivement par $\frac{1}{T}$ et V_k . Il viendra:

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= \frac{1}{T} \int_{(D)} \sigma_1 ds \\ c_k &= \int_{(S)} \left\{ V_k \sigma_1 - \sigma \frac{dV_k}{dN} \right\} ds \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Cela posé la formule (27) du chapitre précédent et l'équation (3) de ce chapitre nous donnent:

$$\begin{aligned} (6) \quad v(A) &= \int_{(S)} \sigma(E) \frac{dG(A, E)}{dN_E} ds_E + \\ &+ \int_{(D)} \left\{ c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(B) \right\} G(A, B) d\tilde{t}_B, \end{aligned}$$

en désignant comme précédemment par $G(A, B)$ la fonction de Green. Or, d'après ce que l'on a vu au § 5, on a :

$$(7) \quad \int_{(S)} \sigma(E) \frac{dG(A, E)}{dN_E} ds_E = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} A_k V_k(A),$$

en posant :

$$(8) \quad \begin{cases} A_0 = \int_{(S)} \sigma \frac{dh}{dN} ds \\ A_k = -\frac{1}{\lambda_k} \int_{(S)} \sigma \frac{dV_k}{dN} ds \quad (k=1, 2, 3, \dots) \end{cases}$$

Observons maintenant qu'en vertu du théorème II du chapitre précédent, la série :

$$(5) \quad \sum_{k=1}^{\infty} c_k^2$$

est convergente. D'autre part il est aisé de voir que, lorsque la série précédente est convergente, la série :

$$c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(A)$$

peut être intégrée terme à terme tout comme si elle était uniformément convergente.

Il résulte de tout cela que l'on aura :

$$(10) \quad \int_{(D)} \left\{ c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k V_k(B) \right\} G(A, B) d\tilde{t}_B = T \cdot c_0 h(A) + \\ + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \int_{(D)} V_k(B) G(A, B) d\tilde{t}_B.$$

Remarquons en passant que la série formant le second membre de cette équation est, on le prouvera sans peine, uniformément convergente dans tout le domaine (D) .

Les équations (6), (7) et (10) donnent :

$$v(A) = A_0 + T c_0 h(A) + \sum_{k=1}^{\infty} \left(A_k V_k(A) + c_k \int_{(D)} V_k(B) G(A, B) d\bar{t}_B \right). \quad (11)$$

Le second membre de cette équation ne contient que des éléments connus. En effet les constantes A_k et c_k sont déterminées par les formules (5) et (8), les fonctions $h(A)$ et $V_k(A)$ sont connues par hypothèse et la fonction $G(A, B)$ doit aussi être considérée comme connue puisque nous avons vu au § 5 que la solution du Problème de Dirichlet peut être exprimée au moyen de la fonction $h(A)$ et des fonctions $V_k(A)$. Il résulte de là que la formule (11) offre bien une solution générale du Problème fondamental de la théorie de l'équation biharmonique.

§ 7. On s'assurera avec la plus grande facilité qu'au point de vue du Problème fondamental relatif à l'équation biharmonique, les fonctions fondamentales V_k pourraient, sans inconvénient, être remplacées par tout autre système complet de fonctions fondamentales harmoniques:

$$\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots$$

pourvu que l'inégalité:

$$k \neq k'$$

entraîne la relation:

$$\int_{(D)} \Phi_k \Phi_{k'} d\bar{t} = 0.$$

Il est clair que cette remarque permettra, dans beaucoup de cas, de pousser jusqu'au bout la solution du Problème considéré au § précédent.

IV. Aire limitée par un cercle ou par deux cercles concentriques.

§ 8 Commençons par faire une remarque qui nous sera utile dans chacun des cas particuliers que nous allons envisager. Supposons que, pour le domaine considéré (D) , on connaisse un système complet de fonctions fondamentales harmoniques:

$$u_1, u_2, u_3 \dots \quad (1)$$

jouissant des propriétés suivantes:

1) L'inégalité:

$$(2) \quad k \neq k'$$

entraîne la relation:

$$(3) \quad \int_{(S)} u_k \frac{du_{k'}}{dN} ds = \int_{(S)} u_{k'} \frac{du_k}{dN} ds = 0$$

en désignant par ds l'élément de la frontière (S) du domaine (D) .

2) On a:

$$(4) \quad \int_{(D)} u_k d\tilde{t} = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

en désignant par $d\tilde{t}$ l'élément du domaine (D) ,

3) On a:

$$(5) \quad - \int_{(S)} u_k \frac{du_k}{dN} ds = 1 \quad (k = 1, 2, 3, \dots).$$

4) Lorsque une fonction harmonique à l'intérieur du domaine (D) est continue sur la frontière (S) de ce domaine, elle est développable en une série à coefficients constants de la forme:

$$u = c_0 + \sum_{k=1}^{\infty} c_k u_k$$

qui, sans nécessairement rester convergente sur la frontière (S) du domaine (D) , se comporte cependant sur (S) de telle sorte que l'intégrale:

$$(6) \quad \int_{(S)} \left\{ u - c_0 - \sum_{k=1}^p c_k u_k \right\}^2 ds$$

tende vers zéro lorsque p croît indéfiniment.

On reconnaîtra aisément en se reportant à la définition de la fonction $F(A, B)$ (§ 2), que l'on aura:

$$(7) \quad F(A, B) = - \sum_{k=1}^{\infty} u_k(A) u_k(B).$$

En outre on s'assurera aisément qu'au point de vue de l'inté-

gration, la série précédente se comportera comme si elle était uniformément convergente par rapport à tout ensemble de positions des points A et B dans le domaine (D) , tel que la distance de l'un d'eux à la frontière ait une limite inférieure non nulle.

Il est évident que si les fonctions (1) ne vérifiaient pas les relations (4) et (5) mais vérifiaient toutes les autres hypothèses énoncées tout à l'heure, il serait toujours possible de déterminer des constantes α_k et β_k telles qu'en changeant $\alpha_k u_k + \beta_k$ en u_k , on obtienne un système complet de fonctions fondamentales vérifiant toutes les hypothèses précédentes.

§ 9. Considérons maintenant le cas, où le domaine (D) serait limité par un cercle (C) de rayon r . Prenons le centre O du cercle (C) pour origine d'un système de coordonnées polaires ϱ, θ . On pourra prendre:

$$u_{2k-1} = \frac{\varrho^k \sin k \theta}{r^k \sqrt{k \pi}}; \quad u_{2k} = \frac{\varrho^k \cos k \theta}{r^k \sqrt{k \pi}}.$$

$$k = 1, 2, 3 \dots$$

Eu égard à ce fait que, dans le cas actuel, l'inégalité:

$$j \neq j'$$

entraîne la relation:

$$\int_{(C)} u_j u_{j'} d\tilde{t} = 0,$$

on trouve de suite:

$$\left. \begin{aligned} V_{2k-1} &= \frac{1}{r^{k+1}} \sqrt{\frac{2(1+k)}{\pi}} \varrho^k \sin k \theta \\ V_{2k} &= \frac{1}{r^{k+1}} \sqrt{\frac{2(1+k)}{\pi}} \varrho^k \cos k \theta \\ \lambda_{2k-1} &= \lambda_{2k} = \frac{2k(1+k)}{r^2} \end{aligned} \right\} k = 1, 2, 3 \dots \quad (8)$$

§ 10. Il est aisé de voir que la relation (26) du Chapitre II est, dans le cas du cercle, vérifiée sous l'unique condition que la fonction u , harmonique à l'intérieur du cercle, soit telle que l'intégrale figurant au premier nombre de l'égalité considérée, ait un sens. En effet, d'après les premiers principes de la théorie des fonctions harmoniques, on aura:

$$(9) \quad u(A) = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (A_{2k-1} \sin k\theta + A_{2k} \cos k\theta) \varrho^k,$$

où les A_j sont des constantes et où la série du second membre est absolument et uniformément convergente pourvu que la variable ϱ vérifie l'inégalité:

$$\varrho \leq r',$$

en désignant par r' une longueur inférieure au rayon r du cercle considéré, mais aussi voisine de cette limite que l'on voudra.

Cela posé, il suffira d'envisager l'intégrale:

$$\int_{(D')} u^2 d\tilde{t}$$

étendue au domaine (D') limité par un cercle concentrique au cercle considéré et de rayon plus petit que lui, pour établir au moyen d'un passage aux limites n'offrant aucune difficulté, la relation qu'il s'agit de démontrer.

Voici une conséquence intéressante du théorème qui vient d'être démontré: soit u une fonction donnée harmonique à l'intérieur d'un cercle donné (C) , telle que l'intégrale:

$$\int_{(D)} u^2 d\tilde{t}$$

étendue au domaine (D) limité par le cercle (C) , ait un sens, mais d'ailleurs quelconque; il sera possible de faire correspondre à toute quantité positive ε différente de zéro, mais aussi petite que l'on voudra, une fonction v , harmonique dans un domaine contenant dans son intérieur tout le cercle (C) et telle que l'on ait:

$$(10) \quad \int_{(D)} (u-v)^2 d\tilde{t} < \varepsilon.$$

En effet, il suffira manifestement d'égaliser la fonction v à la somme des n premiers termes de la série (27) du Chapitre II en ayant soin d'attribuer une valeur assez grande à l'entier n pour que l'inégalité (10) soit vérifiée. L'expression de la fonction v obtenue de cette façon sera évidemment harmonique dans toute portion finie du plan.

§ 11. Les théorèmes du § précédent peuvent être aisément éten-

dus au cas d'un domaine quelconque (D) limité par un seul contour régulièrement analytique en chacun de ses points. En effet considérons quatre variables réelles ξ, η, x et y , ainsi que les variables complexes;

$$\begin{aligned}\zeta &= \xi + i \eta \\ z &= x + i y\end{aligned}$$

et supposons que l'équation:

$$z = f(\zeta) \quad (11)$$

réalise la représentation conforme du domaine limité par le cercle:

$$\xi^2 + \eta^2 = 1 \quad (12)$$

sur le domaine considéré (D) . Soit u une fonction harmonique donnée, définie à l'intérieur du domaine (D) , telle que l'intégrale:

$$\int_{(D)} u^2 d\bar{i} \quad (13)$$

ait un sens mais d'ailleurs quelconque.

Désignons par v une fonction harmonique à l'intérieur du domaine (D) , continue sur la frontière de ce domaine et que nous nous réservons de déterminer tout à l'heure. Envisageons l'intégrale:

$$I = \int_{(D)} \int (u-v)^2 dx dy \quad (14)$$

et observons que l'équation (11) permet de transformer l'intégrale précédente par l'introduction des nouvelles variables ξ, η . Le résultat de cette transformation pourra s'écrire ainsi:

$$I = \int_{(\mathfrak{D})} \int (u-v)^2 \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 \right\} d\xi d\eta \quad (15)$$

où l'intégration devra être étendue à toute l'aire $(\mathfrak{D})$ limitée par le cercle (12). Eu égard à l'hypothèse adoptée au sujet de la frontière du domaine (D) , il existera certainement une constante positive finie M telle que l'on ait:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 \leq M \quad (16)$$

pour toutes les positions du point (ξ, η) à l'intérieur du cercle (12). Les relations (15) et (16) donnent:

$$(17) \quad I < M \int_{(S)} (u-v)^2 d\xi d\eta.$$

Soit ε un nombre positif non nul aussi petit que l'on voudra. On pourra déterminer (§ précédent) la fonction v de façon que l'on ait:

$$(18) \quad \int_{(S)} (u-v)^2 d\xi d\eta < \frac{\varepsilon}{M}$$

et que de plus la fonction v considérée comme fonction des variables ξ et η soit une fonction harmonique à l'intérieur de toute portion finie du plan. La fonction v ayant cette valeur, elle jouira, quand on la regardera comme fonction des variables x et y des propriétés suivantes:

1° On aura:

$$(19) \quad \int_{(D)} (u-v)^2 d\tilde{r} < \varepsilon,$$

comme cela résulte des relations (14), (17) et (18).

2° La fonction v sera harmonique à l'intérieur d'un certain domaine à l'intérieur duquel se trouve le domaine (D) .

Donc le théorème énoncé à la fin du paragraphe précédent a reçu l'extension annoncée.

Reste à prouver que la relation (26) du Chapitre II est vérifiée pourvu que l'intégrale qui en forme le premier membre ait un sens. A cet effet, conservons aux lettres u et v leurs significations de tout à l'heure et posons:

$$(20) \quad u = v + R.$$

Les quantités $C_j = c_j$ étant déterminées au moyen des formules (20) du Chapitre II, on aura:

$$(21) \quad C = A_j + B_j, \quad (j = 0, 1, 2 \dots)$$

en posant:

$$A_0 = \frac{1}{T} \int_{(D)} v d\tilde{r}; \quad B_0 = \frac{1}{T} \int_{(D)} R d\tilde{r}$$

$$A_k = \int_{(D)} v V_k d\tilde{r}; \quad B_k = \int_{(D)} R V_k d\tilde{r}.$$

D'après une remarque faite à la suite du Théorème IV du Ch. II, on aura:

$$\int_{(D)} v^2 d\tilde{t} = T A_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} A_k^2 .$$

Par conséquent:

$$\begin{aligned} \int_{(D)} u^2 d\tilde{t} &= \int_{(D)} v^2 d\tilde{t} + 2 \int_{(D)} v R d\tilde{t} + \int_{(D)} R^2 d\tilde{t} = \int_{(D)} v^2 d\tilde{t} + 2 \int_{(D)} u R d\tilde{t} - \\ &- \int_{(D)} R^2 d\tilde{t} = T(C_0 - B_0)^2 + \sum_{k=1}^{\infty} (C_k - B_k)^2 + 2 \int_{(D)} u R d\tilde{t} - \int_{(D)} R^2 d\tilde{t}, \end{aligned}$$

ou bien:

$$\begin{aligned} \int_{(D)} u^2 d\tilde{t} &= T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 - 2 T C_0 B_0 - 2 \sum_{k=1}^{\infty} C_k B_k + \quad (22) \\ &+ T B_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 + 2 \int_{(D)} u R d\tilde{t} - \int_{(D)} R^2 d\tilde{t} . \end{aligned}$$

Nous aurons:

$$\begin{aligned} \left\{ \int_{(D)} u R d\tilde{t} \right\}^2 &< \int_{(D)} u^2 d\tilde{t} \int_{(D)} R^2 d\tilde{t} = I \int_{(D)} R^2 d\tilde{t} . \\ \left\{ T B_0 C_0 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k C_k \right\}^2 &< \left\{ T B_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 \right\} \left\{ T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 \right\} . \end{aligned}$$

Il résulte en outre du Th. II du Ch. II que l'on a:

$$\begin{aligned} \int_{(D)} R^2 d\tilde{t} &\geq T B_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 \\ I = \int_{(D)} u^2 d\tilde{t} &\geq T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 . \end{aligned}$$

En s'appuyant sur ces relations ainsi que sur l'inégalité:

$$\int_{(D)} R^2 d\tilde{t} < \varepsilon$$

qui résulte de (19) et (20) on trouve:

$$\left| \int_D u R d\tilde{t} \right| < \sqrt{I} \cdot \varepsilon$$

$$\left| T B_0 C_0 + \sum_{k=1}^{\infty} B_k C_k \right| < \sqrt{I} \cdot \varepsilon$$

$$0 \leq \int_{(D)} R^2 - T B_0^2 - \sum_{k=1}^{\infty} B_k^2 < \varepsilon$$

Ces inégalités et l'équation (22) donnent:

$$\left| \int_{(D)} u^2 d\tilde{t} - T C_0^2 - \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 \right| < 4 \sqrt{I} \cdot \varepsilon + \varepsilon.$$

Cette inégalité devant subsister pour toute valeur positive et non nulle de ε , on aura nécessairement:

$$\int_{(D)} u^2 d\tilde{t} = T C_0^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k^2.$$

C'est ce que nous voulions établir.

§ 12. Considérons un domaine (D) dont la frontière totale (S) se compose de deux cercles concentriques (C_1) et (C_2) de rayons r_1 et r_2 . Nous admettrons que:

$$r_1 < r_2$$

et nous poserons:

$$(23) \quad \theta = \frac{r_1}{r_2},$$

ce qui donnera:

$$(24) \quad \theta < 1.$$

Le centre commun des deux cercles étant pris pour origine des coordonnées rectangulaires x et y , posons:

$$x = \varrho \cos \varphi$$

$$y = \varrho \sin \varphi$$

en introduisant les coordonnées polaires ϱ et φ . On sait que l'ensemble des fonctions:

$$(25) \quad \log \varrho, \varrho^k \sin k \varphi, \varrho^k \cos k \varphi, \varrho^{-k} \sin k \varphi, \varrho^{-k} \cos k \varphi$$

$$(k = 1, 2, 3, \dots)$$

peut, au sens du § 1, être considéré comme un système complet de fonctions fondamentales harmoniques relatives au domaine con-

sidéré. Par conséquent il en sera de même de l'ensemble de fonctions suivants:

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= a_0 \log \varrho + b_0 \\ v_{4k-2} &= \left\{ a_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \sin k \varphi \\ v_{4k-1} &= \left\{ a'_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b'_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \sin k \varphi \\ v_{4k} &= \left\{ a''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \cos k \varphi \\ v_{4k+1} &= \left\{ a'''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k + b'''_k \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \right\} \cos k \varphi \\ &\quad (k = 1, 2, 3, \dots), \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

en prenant la détermination positive du radical $\sqrt{r_1 r_2}$ et en désignant par:

$$a_0, a_k, a'_k, a''_k, a'''_k, b_0, b_k, b'_k, b''_k, b'''_k \quad (26 \text{ a})$$

des constantes assujetties seulement à vérifier les inégalités suivantes:

$$\left. \begin{aligned} a_0 &\neq 0 \\ a_k b'_k - a'_k b_k &\neq 0 \quad (j = 1, 2, 3, \dots) \\ a''_k b'''_k - a'''_k b''_k &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Cherchons à déterminer les constantes (26 a) de façon que l'on ait:

$$\int_{(D)} v_j d\tilde{t} = 0 \quad (28)$$

$$- \int_{(S)} \frac{dv_j}{dN} v_j ds = \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v_j}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_j}{\partial y} \right)^2 \right\} d\tilde{t} = 1 \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (29)$$

et qu'en outre l'inégalité:

$$j \neq j' \quad (30)$$

entraîne les deux égalités suivantes:

$$\int_{(D)} v v_j d\tilde{t} = 0 \quad (31)$$

$$\int_{(S)} v_j \frac{dv_{j'}}{dN} ds = \int_{(D)} \left\{ \frac{\partial v_j}{\partial x} \frac{\partial v_{j'}}{\partial x} + \frac{\partial v_j}{\partial y} \frac{\partial v_{j'}}{\partial y} \right\} d\tilde{t} = 0. \quad (32)$$

On trouve tout d'abord:

$$(33) \quad v_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi \log \frac{1}{\theta}}} \left\{ \log \frac{r_2}{\varrho} - \frac{\theta^2 \log \theta}{1-\theta^2} - \frac{1}{2} \right\},$$

où l'on peut prendre n'importe laquelle des deux déterminations du radical.

Pour déterminer les autres v_j , j'observe que, pour $j \geq 2$, la condition (28) sera satisfaite de quelque façon que l'on choisisse les constantes (26 a). J'observe de plus que les relations (31) et (32) seront visiblement aussi satisfaites pour toutes les valeurs des constantes (26 a) pourvu que la quantité $|j-j'|$ ne se réduise pas à l'unité et, qu'en même temps, le plus petit des nombres j et j' ne soit pas pair.

En partant de ces remarques on arrive aisément au résultat suivant: pour que l'inégalité (30) entraîne les relations (31) et (32), il est nécessaire et suffisant que l'on ait:

$$a_k a'_k + b_k b'_k = 0$$

$$\frac{a_k a'_k}{k+1} \frac{\theta^{-(k+1)} - \theta^{k+1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} + a_k b'_k + a'_k b_k + \frac{b_k b'_k}{k-1} \frac{\theta^{-k+1} - \theta^{k-1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} = 0,$$

en convenant de lever l'indétermination qui se présente pour $k=1$ suivant la règle ordinaire, et que soient vérifiées les équations que l'on déduirait des précédentes en remplaçant:

$$a_k, a'_k, b_k \text{ et } b'_k \text{ par } a_k'', a_k''', b_k'' \text{ et } b_k'''.$$

Il résulte de là que les deux rapports:

$$(34) \quad \frac{a_k}{b_k} \text{ et } \frac{a'_k}{b'_k}$$

sont racines de l'équation:

$$(35) \quad Z^2 - Z \left\{ \frac{1}{k+1} \frac{\theta^{-(k+1)} - \theta^{k+1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} - \frac{1}{k-1} \frac{\theta^{-k+1} - \theta^{k-1}}{\theta^{-1} - \theta^{+1}} \right\} - 1 = 0$$

et qu'il en est de même des rapports:

$$(36) \quad \frac{a_k''}{b_k''} \text{ et } \frac{a_k'''}{b_k'''}$$

Désignons par ψ_k l'arc compris entre $-\frac{\pi}{4}$ et $+\frac{\pi}{4}$ défini par l'équation:

$$tg \, 2 \, \psi_k = \frac{2 \, (1-k^2) \, (1-\theta^2)}{k \, (\theta^k + \theta^{-k}) \, (1-\theta^2) + (\theta^k - \theta^{-k}) \, (1+\theta^2)} . \quad (37)$$

L'une des racines de l'équation (35) sera égale à $tg \, \psi_k$ et l'autre à $-cotg \, \psi_k$. Il est évident d'ailleurs que chacun des rapports $\frac{a_k}{b_k}$ et $\frac{a_k''}{b_k''}$ peut être regardé comme l'une quelconque des racines de l'équation (35). On aura donc quatre solutions mais on reconnaîtra immédiatement que, aux notations près, elles seront identiques.

Pour fixer les notations nous poserons:

$$\left. \begin{aligned} \frac{a_k''}{b_k''} &= \frac{a_k}{b_k} = tg \, \psi_k \\ \frac{a_k'''}{b_k'''} &= \frac{a_k'}{b_k'} = -cotg \, \psi_k . \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Pour $k=1$, les formules (38) devront être conservées, mais la formule (37) devra être remplacée par la suivante:

$$tg \, 2 \, \psi_1 = \frac{4 \, \theta \, (1-\theta^2)}{\theta^4 - 4 \, \theta^2 \log \theta - 1} .$$

Il ne reste plus qu'à satisfaire aux conditions (29). Ces conditions détermineront au signe près chacun des quatre systèmes de coefficients:

$$a_k, \, b_k; \, a_k', \, b_k'; \, a_k'', \, b_k''; \, a_k''', \, b_k'''$$

et en disposant convenablement des signes restés arbitraires, on trouve:

$$\left. \begin{aligned} v_{4k-2} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \sin \psi_k + \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \cos \psi_k \right\} \sin k \, \varphi \\ v_{4k-1} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \cos \psi_k - \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \sin \psi_k \right\} \sin k \, \varphi \\ v_{4k} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \sin \psi_k + \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \cos \psi_k \right\} \cos k \, \varphi \\ v_{4k+1} &= c_k \left\{ \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^k \cos \psi_k - \left(\frac{\varrho}{\sqrt{r_1 r_2}} \right)^{-k} \sin \psi_k \right\} \cos k \, \varphi \\ 0 < c_k &= \sqrt{\frac{\theta^k}{\pi k (1-\theta^{2k})}} \\ &\quad (k = 1, 2, 3 \dots) . \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Il est évident que les valeurs trouvées pour les quantités (26) vérifient les inégalités (27). Donc les fonctions v_j déterminées par les formules (33) et (39) constituent un système complet de fonctions fondamentales pour le domaine considéré.

Il résulte immédiatement du théorème exprimé par l'équation (7) et des propriétés dont jouissent les fonctions v_j en vertu de la façon même dont nous les avons calculées, que l'on a:

$$(40) \quad F(A, B) = - \sum_{j=1}^{\infty} v_j(A) v_j(B),$$

d'où:

$$(41) \quad \int_{(D)} v_j(B) F(A, B) d\tilde{B} = - \frac{1}{\lambda} v_j(A)$$

en posant:

$$(42) \quad \frac{1}{\lambda_j} = \int_{(D)} v_j^2 d\tilde{B}$$

et en tenant compte de ce que l'inégalité (30) entraîne l'inégalité (31). On voit donc que les nouvelles fonctions fondamentales:

$$(43) \quad V_1, V_2, V_3, \dots$$

qu'il s'agissait de déterminer pourront être calculées au moyen des formules suivantes:

$$(44) \quad V = v_j / \sqrt{\lambda_j} \quad (j = 1, 2, 3, \dots)$$

les nombres caractéristiques correspondant étant les nombres:

$$(45) \quad \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$$

définis au moyen de la formule (42).

On vérifiera aisément que le terme de rang j dans la suite (45) est de l'ordre de grandeur de j^2 , mais on s'assurera en même temps que, pour certaines valeurs de j , on pourra avoir:

$$\lambda_j > \lambda_{j+1}.$$

Il est intéressant de faire observer qu'il est possible, avec un peu d'attention, d'étendre les considérations développées au § 10 au domaine limité par deux cercles concentriques; donc, pour un tel domaine, l'égalité (26) du Chapitre II a lieu sous l'unique condi-

tion que la fonction u , harmonique à l'intérieur du domaine considéré, soit telle que l'intégrale:

$$\int_D u^2 d\tilde{t}$$

ait un sens.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que des considérations entièrement analogues à celles qui ont été développées dans ce chapitre peuvent être appliquées à un domaine limité par une sphère ou par un système de deux sphères concentriques.

V. Aire elliptique.

§ 13. Considérons le domaine (D) limité par l'ellipse:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 1 = 0. \quad (1)$$

rapportée aux axes de symétrie et proposons-nous de déterminer les nouvelles fonctions fondamentales pour ce domaine.

Soit:

$$\begin{aligned} a &> b > 0, \\ c^2 &= a^2 - b^2, \\ c &> 0. \end{aligned}$$

Envisageons les variables complexes:

$$\begin{aligned} z &= x + i y \\ \zeta &= \xi + i \eta, \end{aligned}$$

où ξ et η représentent des variables qui, comme les variables x et y , sont réelles. Posons:

$$z = \frac{c}{2} \left\{ e^{\zeta} + e^{-\zeta} \right\} \quad (2)$$

et désignons par k un entier positif quelconque. Posons:

$$e^{k\zeta} + e^{-k\zeta} = v_{2k-1} + i v_{2k} \quad (3)$$

en désignant par v_{2k-1} et v_{2k} des quantités réelles.

Les fonctions:

$$v_1, v_2, v_3, \dots \quad (4)$$

seront manifestement des polynômes entiers en x et y et elles constitueront, comme on sait, un système complet de fonctions fondamentales pour le domaine limité par l'ellipse (1). On a d'ailleurs:

$$(5) \quad \begin{cases} v_{2k-1} = (e^{k\xi} + e^{-k\xi}) \cos k\eta \\ v_{2k} = (e^{k\xi} - e^{-k\xi}) \sin k\eta, \end{cases}$$

les variables x et y étant liées aux variables ξ et η par les équations:

$$(6) \quad \begin{cases} x = \frac{c}{2} (e^{\xi} + e^{-\xi}) \cos \eta \\ y = \frac{c}{2} (e^{\xi} - e^{-\xi}) \sin \eta \end{cases}$$

Désignons par ξ_0 le nombre positif défini par l'équation:

$$(7) \quad a = \frac{c}{2} (e^{\xi_0} + e^{-\xi_0}).$$

Dans ce cas, les équations (6) feront correspondre à tout point (x, y) situé à l'intérieur de l'ellipse (1) ou sur cette ellipse elle-même, un système unique de valeurs des variables ξ et η , tel que l'on ait:

$$(8) \quad \begin{cases} 0 \leq \eta < 2\pi \\ 0 \leq \xi \leq \xi_0. \end{cases}$$

Nous supposons dans la suite que les variables ξ et η ne sortent pas du domaine défini par les inégalités (8).

Les équations (6) donnent:

$$(9) \quad dx^2 + dy^2 = \frac{c^2}{4} \left\{ e^{2\xi} + e^{-2\xi} - 2 \cos 2\eta \right\} (d\xi^2 + d\eta^2)$$

et l'on trouve alors immédiatement:

$$\frac{dv_j}{dN} = \frac{-2}{c \sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - 2 \cos 2\eta}} \left(\frac{\partial v_j}{\partial \xi} \right)_{\xi=\xi_0}$$

où il faut prendre la détermination positive du radical.

La formule précédente donne de suite:

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{dv_{2k-1}}{dN} = \frac{-m_{2k-1} v_{2k-1}}{\sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - 2 \cos 2\eta}} \\ \frac{dv_{2k}}{dN} = \frac{-m_{2k} v_{2k}}{\sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - 2 \cos 2\eta}}, \end{cases}$$

en posant:

$$\left. \begin{aligned} m_{2k-1} &= \frac{2k}{c} \frac{e^{k\zeta_0} - e^{-k\zeta_0}}{e^{k\zeta_0} + e^{-k\zeta_0}} \\ m_{2k} &= \frac{2k}{c} \frac{e^{k\zeta_0} + e^{-k\zeta_0}}{e^{k\zeta_0} - e^{-k\zeta_0}} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

§ 14. Désignons pour un moment par Φ une fonction quelconque définie à l'intérieur du domaine (D) limité par l'ellipse (1) et sur cette ellipse (S) elle-même. En se reportant à l'équation (9) on vérifiera de suite que l'on a:

$$\int_{(D)} \Phi \, dx \, dy = \frac{c^2}{4} \int_{\xi=0}^{\xi_0} \int_{\eta=0}^{\pi} \Phi (e^{-2\xi} + e^{2\xi} - 2 \cos 2\eta) \, d\xi \, d\eta \quad (12)$$

$$\int_{(S)} \Phi \, ds = \frac{c}{2} \int_0^{2\pi} \Phi \cdot \sqrt{e^{2\xi_0} + e^{-2\xi_0} - 2 \cos 2\eta} \, d\eta \quad (13)$$

Les formules (5), (10) et (13) permettent de vérifier immédiatement que l'inégalité:

$$j \neq j' \quad (14)$$

entraîne les relations:

$$\int_{(S)} v_j \frac{dv_{j'}}{dN} \, ds = \int_{(S)} v_{j'} \frac{dv_j}{dN} \, ds = 0 \quad (15)$$

Les mêmes formules donnent:

$$\begin{aligned} C_{2k-1} &= \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v_{2k-1}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_{2k-1}}{\partial y} \right)^2 \right\} d\tilde{t} = \\ &= - \int_{(S)} v_{2k-1} \frac{dv_{2k-1}}{dN} \, ds = \pi k (e^{2k\zeta_0} - e^{-2k\zeta_0}) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} C_{2k} &= \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v_{2k}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_{2k}}{\partial y} \right)^2 \right\} d\tilde{t} = \\ &= - \int_{(S)} v_{2k} \frac{dv_{2k}}{dN} \, ds = \pi k (e^{2k\zeta_0} - e^{-2k\zeta_0}). \end{aligned} \quad (17)$$

En s'appuyant sur les formules (5) et (12), on reconnaîtra immédiatement que l'inégalité:

$$j \neq 3 \quad (18)$$

entraîne la relation:

$$(19) \quad \int_{(D)} v_j d\bar{i} = 0$$

et que eu égard à (7), on a:

$$(20) \quad \int_{(D)} v_3 d\bar{i} = \frac{-\pi c^2}{4} (e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0}) = -\pi a b.$$

Il résulte encore des formules (5) et (12) que l'ensemble des inégalités:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} j \neq j' \\ |j - j'| \neq 4 \end{array} \right.$$

entraîne la relation:

$$(22) \quad \int_{(D)} v_j v_{j'} = 0.$$

Enfin, si l'on pose:

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} a'_j = \int_{(D)} v_j^2 d\bar{i} \\ b'_j = \int_{(D)} v_j v_{j+4} d\bar{i}, \end{array} \right.$$

les formules (5) et (12) donneront:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} a'_1 = \frac{\pi c^2}{16} (e^{4\xi_0} - e^{-4\xi_0}) + \frac{\pi c^2}{8} (e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0}) \\ a'_2 = \frac{\pi c^2}{16} (e^{4\xi_0} - e^{-4\xi_0}) - \frac{\pi c^2}{8} (e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0}) \\ a'_{2k-1} = \frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} + \\ + \frac{\pi c^2}{8(k-1)} \left\{ e^{2(k-1)\xi_0} - e^{-2(k-1)\xi_0} \right\} + \frac{\pi c^2}{4} \left\{ e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right\}, \\ a_{2k} = \frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} + \\ + \frac{\pi c^2}{8(k-1)} \left\{ e^{2(k-1)\xi_0} - e^{-2(k-1)\xi_0} \right\} - \frac{\pi c^2}{4} \left\{ e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right\}, \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{aligned} b_{2'k-1} &= -\frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} - \frac{\pi c^2}{8} \left(e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right) \\ b_{2'k} &= -\frac{\pi c^2}{8(k+1)} \left\{ e^{2(k+1)\xi_0} - e^{-2(k+1)\xi_0} \right\} + \frac{\pi c^2}{8} \left(e^{2\xi_0} - e^{-2\xi_0} \right). \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Posons:

$$u_3 = \frac{v_3 + 1}{\sqrt{C_3}} \quad (26)$$

et pour

$$j \neq 3, \quad (27)$$

définissons u au moyen de la formule suivante:

$$u_j = \frac{v_j}{\sqrt{C_i}}. \quad (28)$$

Les fonctions:

$$u_1, u_2, u_3 \dots \quad (29)$$

constitueront manifestement un système complet de fonctions fondamentales pour l'ellipse considérée et elles jouiront des propriétés suivantes:

1° On aura:

$$\int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial u_j}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_j}{\partial y} \right)^2 \right\} d\bar{i} = 1. \quad (30)$$

comme cela résulte immédiatement des relations (16) et (17).

2° On aura:

$$\int_{(D)} u_j d\bar{i} = 0, \quad (31)$$

pour le reconnaître il n'y a qu'à tenir compte de ce que l'inégalité (18) entraîne la relation (19) et à se reporter à l'équation (20).

3° L'inégalité:

$$j \neq j' \quad (32)$$

entraîne l'inégalité:

$$\int_{(S)} u_j \frac{du_{j'}}{dN} ds = \int_{(S)} u_{j'} \frac{du_j}{dN} ds = 0. \quad (33)$$

Il en est ainsi parce que (14) entraîne (15).

Cela posé il résulte immédiatement du théorème exprimé par la formule (7) du Chapitre précédent que l'on aura:

$$(34) \quad F(A, B) = - \sum_{j=1}^{\infty} u_j(A) u_j(B).$$

§ 15. Le problème de la détermination des fonctions fondamentales¹⁾ définies au Chapitre II équivaut à la recherche de toutes les solutions du Problème qui consiste à trouver une constante s et une fonction continue V telles que l'on ait:

$$(35) \quad s V(A) + \int_{(D)} V(B) F(A, B) d\tilde{t}_B = 0$$

pour toutes les positions du point A dans le domaine (D) .

Il est aisé de s'assurer de différentes façons qu'une fonction V vérifiant la relation (35) est nécessairement développable en une série uniformément convergente de la forme suivante:

$$(36) \quad V = \sum_{j=1}^{\infty} l_j u_j$$

où les l_j représentent des constantes.

Observons que deux séries uniformément convergentes de la forme (36) ne peuvent représenter une même fonction qu'à la condition d'être identiques et substituons la valeur (36) de V dans l'égalité (35). Il viendra:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} (a_1 - s) l_1 + b_1 l_5 = 0 \\ (a_2 - s) l_2 + b_2 l_6 = 0 \\ (a_3 - s) l_3 + b_3 l_7 = 0 \\ (a_4 - s) l_4 + b_4 l_8 = 0 \\ b_{j-4} l_{j-4} + (a_j - s) l_j + b_j l_{j+4} = 0 \quad (j=5, 6, 7, \dots) \end{array} \right.$$

¹⁾ On ne manquera pas de remarquer la relation étroite qui existe entre les considérations qui vont suivre et la belle théorie développée par M. Hilbert dans son mémoire: *Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen*. Vierte Mitteilung. (Göttinger Nachrichten, 1906, Heft 2).

en posant:

$$\left. \begin{aligned} a_j &= \int_{(D)} u_j^2 d\tilde{t} \\ b_j &= \int_{(D)} u_j u_{j+4} d\tilde{t} . \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Les équations (23), (26) et (28) donnent:

$$\left. \begin{aligned} b_j &= \frac{b'_j}{\sqrt{C_j C_{j+4}}} \quad (j=1, 2, 3 \dots) \\ a_3 &= \frac{a'_3 - \pi a b}{C_3} \end{aligned} \right\} \quad (38 \text{ a})$$

et, pour:

$$j \neq 3, \quad (39)$$

$$a_j = \frac{a'_j}{C_j} . \quad (40)$$

En se reportant aux formules (16), (17), (24) et (25), on s'assurera aisément qu'il existe une quantité finie et positive M dépendant uniquement des axes de l'ellipse, telle que l'on ait:

$$\left. \begin{aligned} a_j &< \frac{M}{j^2} \\ |b_j| &< \frac{M}{j^2} . \end{aligned} \quad (j=1, 2, 3, \dots) \right\} \quad (41)$$

Le système d'équations (37) peut se décomposer, on l'aperçoit immédiatement, en quatre autres systèmes de façon que chacun de ces nouveaux systèmes ne contienne que les l_j dont les indices soient congrus deux à deux suivant le module 4. Désignons par p l'un des entiers:

$$1, 2, 3 \text{ et } 4,$$

posons:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i &= a_{p+4(i-1)} \\ \beta_i &= b_{p+4(i-1)} \quad (i=1, 2, 3 \dots) \\ \sigma_i &= l_{p+4(i-1)} \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

et considérons le système d'équations suivant:

$$(43) \quad \begin{cases} (\alpha_1 - s) \sigma_1 + \beta_1 \sigma_2 = 0 \\ \beta_{i-1} \sigma_{i-1} + (\alpha_i - s) \sigma_i + \beta_i \sigma_{i+1} = 0 \end{cases} \quad (i = 1, 2, 3, \dots).$$

Il est clair qu'en donnant successivement les valeurs 1, 2, 3 et 4 à l'entier p , on fera coïncider le système (43) avec chacun des quatre systèmes d'équations dont nous avons parlé un peu plus haut et dont l'ensemble coïncide avec le système (37). Il résulte immédiatement de ce qui précède que toute solution de l'équation (35) pourra se mettre sous la forme d'une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants de quatre solutions au plus, chacune de ces solutions étant de la forme:

$$(44) \quad V = \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i u_{p+i(i-1)}$$

et correspondant à une autre valeur de p . Il va sans dire que l'on doit attribuer chaque fois à l'entier p une même valeur dans les formules (42) et (44). D'après ce qui précède, on pourra former un système complet de fonctions fondamentales du genre demandé avec les fonctions de la forme (44). Nous nous bornerons donc à chercher celles des solutions de l'équation (35) qui sont susceptibles d'être représentées par une série de la forme (44).

Les inconnues du Problème sont: le nombre s et les coefficients:

$$(45) \quad \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$$

de la série (44). Ces inconnues doivent satisfaire aux équations (43), mais ce n'est pas tout: il faut encore que la série (44) soit uniformément convergente. Il est évident d'ailleurs que, lorsque toutes ces conditions sont remplies, la fonction V représentée par la série (44) vérifie identiquement la relation (35).

§ 16. Voyons comment on pourrait déterminer le nombre s et les quantités (45) de façon à satisfaire à toutes les conditions précédentes.

La continuité de la fonction V et la relation (35) ont pour conséquence l'existence et la continuité de la quantité $\frac{dV}{dN}$.

Cela posé les relations (44) et (30) donnent:

$$\sigma_i = - \int_{(S)} V \frac{du_{p+i(i-1)}}{dN} ds = - \int_{(S)} \frac{dV}{dN} u_{p+i(i-1)} ds.$$

D'autre part l'équation (44) donne:

$$\int_{(S)} V \frac{dV}{dN} ds = \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i \int_{(S)} \frac{dV}{dN} u_{v+2(i-1)} ds .$$

Par conséquent:

$$\int_{(S)} V \frac{dV}{dN} ds = - \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i^2 ,$$

d'où:

$$\int_{(D)} V^2 d\tilde{t} = s \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i^2 , \quad (46)$$

en vertu de (35).

Il résulte de la relation que nous venons d'établir que l'on a:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sigma_i = 0 . \quad (47)$$

Considérons maintenant le système (43). L'élimination de:

$$\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{n-1}$$

entre les n premières équations de ce système donne:

$$f_n(s) \sigma_n + f_{n-1}(s) \beta_n \sigma_{n+1} = 0 \quad (48)$$

en posant:

$$f_n(s) = \begin{vmatrix} \alpha_1 - s, & \beta_1, & 0, & 0, & 0, & \dots, & 0 \\ \beta_1, & \alpha_2 - s, & \beta_2, & 0, & 0, & \dots, & 0 \\ 0, & \beta_2, & \alpha_3 - s, & \beta_3, & 0, & \dots, & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0, & \dots, & 0, & \beta_{n-1}, & \alpha_n - s \end{vmatrix} \quad (49)$$

Posons encore:

$$\begin{cases} f_1(s) = \alpha_1 - s \\ f_0(s) = 1 . \end{cases} \quad (50)$$

Dans ces conditions l'équation (48) subsistera même pour $n=1$ et pour $n=2$.

Il est aisé de voir que, quel que soit n , on a:

$$f_n(0) > 0 . \quad (51)$$

En effet, la quantité $f_n(0)$ n'est autre chose que le discriminant de la forme quadratique:

$$\int_{(D)} \left\{ \sum_{i=1}^n x_i u_{x+i(i-1)} \right\}^2 d\bar{i}$$

des variables $x_1, x_2 \dots x_n$. Or cette forme quadratique est, pour des valeurs réelles et non toutes nulles des variables $x_1, x_2 \dots x_n$, toujours positive et différente de zéro; cela résulte de ce qu'il n'existe aucune relation linéaire et homogène à coefficients constants entre un nombre fini de fonctions prises dans la suite:

$$u_1, u_2, u_3 \dots$$

Par conséquent l'inégalité (51) a bien lieu.

D'autre part la formule (49) donne:

$$(52) \quad f_n(s) = (\alpha_n - s) f_{n-1}(s) - \beta_{n-1}^2 f_{n-2}(s).$$

Donc, en vertu de théorèmes bien connus, les racines de l'équation:

$$(53) \quad f_n(s) = 0$$

sont toutes réelles, positives et distinctes et elles sont séparées par celles de l'équation:

$$(54) \quad f_{n-1}(s) = 0.$$

Désignons par:

$$(55) \quad s_n^{(1)} > s_n^{(2)} > s_n^{(3)} > \dots > s_n^{(n)}$$

les racines de l'équation (53). Nous aurons:

$$(56) \quad s_n^{(1)} + s_n^{(2)} + \dots + s_n^{(n)} = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n.$$

Il résulte des relations (41) et (42) que la série à termes positifs:

$$(57) \quad \alpha = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n$$

est convergente. On aura donc:

$$(58) \quad s_n^{(1)} + s_n^{(2)} + \dots + s_n^{(n)} < \alpha$$

en vertu de (57).

Les quantités (55) étant toutes positives, il résulte de (58) que l'on a:

$$s_n^{(k)} < \alpha.$$

D'autre part puisque les racines de l'équation (54) séparent celles de l'équation (53), on aura:

$$s_{n-1}^{(k)} < s_n^{(k)}. \quad (59)$$

Par conséquent la suite croissante:

$$s_k^{(k)}; s_{k+1}^{(k)}; s_{k+2}^{(k)}; \dots$$

sera convergente. Posons:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} s_n^{(k)} = s_k. \quad (60)$$

Nous aurons:

$$s_1 \geq s_2 \geq s_3 \geq \dots \quad (61)$$

ainsi que:

$$s_k > 0 \quad (62)$$

si grand que soit¹⁾ k .

Il résulte des relations (59) et (60) que l'on a:

$$s_n^{(k)} < s_k, \quad (63)$$

En s'appuyant sur cette inégalité et sur la relation (56), on s'assurera de suite que l'on a:

$$\sum_{k=1}^n s_k > \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n. \quad (64)$$

Changeons dans l'inégalité (58) n en q . Nous obtiendrons une inégalité d'où il sera possible de conclure que l'inégalité:

$$q > n$$

entraîne l'inégalité suivante:

$$\sum_{k=1}^n s_q^{(k)} < \alpha,$$

¹⁾ Nous verrons plus loin qu'en réalité deux termes de la suite (61) sont toujours inégaux.

d'où:

$$(65) \quad \sum_{k=1}^n s_k \leq \alpha$$

en vertu de l'équation (60).

Les relations (64) et (65) subsistent si grand que soit n .

Par conséquent la série:

$$(66) \quad \sum_{k=1}^{\infty} s_k$$

est convergente et l'on a:

$$(67) \quad \sum_{k=1}^{\infty} s_k = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k$$

comme on le reconnaît de suite en se reportant à l'équation (57).

§ 17. Posons:

$$(68) \quad s = \frac{1}{\lambda}$$

et

$$(69) \quad \psi_n(\lambda) = (-\lambda)^n f_n\left(\frac{1}{\lambda}\right).$$

Les relations (50) et (52) donneront:

$$(70) \quad \begin{cases} \psi_0(\lambda) = 1 \\ \psi_1(\lambda) = 1 - \alpha_1 \lambda \end{cases},$$

$$(71) \quad \psi_n(\lambda) = (1 - \alpha_n \lambda) \psi_{n-1}(\lambda) - \beta_{n-1}^2 \lambda^2 \psi_{n-2}(\lambda).$$

Je me propose de prouver que l'on a:

$$(72) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n(\lambda) = \psi(\lambda),$$

en désignant par $\psi(\lambda)$ une certaine fonction transcendante entière, et, qu'en outre, la convergence de $\psi_n(\lambda)$ vers sa limite, $\psi(\lambda)$, est uniforme pour tout ensemble de valeurs de λ défini par une inégalité de la forme:

$$(73) \quad |\lambda| \leq L,$$

où L est un nombre positif que l'on peut se donner aussi grand que l'on voudra.

Conservons à la lettre L la signification que nous venons de lui donner et posons:

$$\left. \begin{aligned} F_0(L) &= 1 \\ F_1(L) &= 1 + \alpha_1 L \\ F_n(L) &= (1 + \alpha_n L) F_{n-1}(L) + \beta_{n-1}^2 L^2 F_{n-2}(L) \quad (n=2, 3 \dots) \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Nous aurons:

$$\frac{F_n(L)}{F_{n-1}(L)} = 1 + \alpha_n L + \beta_{n-1}^2 L^2 \frac{F_{n-2}(L)}{F_{n-1}(L)}.$$

Or, évidemment:

$$\frac{F_{n-2}(L)}{F_{n-1}(L)} < 1.$$

Par conséquent:

$$\frac{F_n(L)}{F_{n-1}(L)} < 1 + \alpha_n L + \beta_{n-1}^2 L^2,$$

ce qui donne:

$$F_n(L) < (1 + \alpha_1 L) \prod_{k=2}^n (1 + \alpha_k L + \beta_{k-1}^2 L^2).$$

Le second nombre de cette inégalité tend vers une limite parfaitement déterminée lorsque n croît indéfiniment; c'est ce qui résulte immédiatement des relations (41) et (42). Posons:

$$\varphi(L) = (1 + \alpha_1 L) \prod_{k=2}^{\infty} (1 + \alpha_k L + \beta_{k-1}^2 L^2) \quad (75)$$

nous aurons:

$$F_n(L) < \varphi(L) \quad (76)$$

quel que soit l'entier positif n .

La comparaison des relations (74) avec les relations (70) et (71) nous apprend que l'inégalité (73) entraîne la suivante:

$$|\psi_n(\lambda)| < F_n(L).$$

Eu égard à (76), il résulte de ce qui vient d'être établi que l'inégalité (73) entraîne l'inégalité:

$$|\psi_n(\lambda)| < \varphi(L) \quad (77)$$

pour toutes les valeurs de n .

Revenons à l'équation (71). Elle nous donne:

$$\psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) = -\alpha_n \lambda \psi_{n-1}(\lambda) - \beta_{n-1}^2 \lambda^2 \psi_{n-2}(\lambda).$$

Par conséquent puisque l'inégalité (73) entraîne l'inégalité (77), quelle que soit la valeur attribuée à n , l'inégalité (73) entraînera aussi l'inégalité suivante:

$$|\psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda)| < \{\alpha_n L + \beta_{n-1}^2 L^2\} \varphi(L).$$

Les relations (41) et (42) permettent d'en conclure que la série:

$$\psi_0(\lambda) + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) \right\}$$

est absolument et uniformément convergente dans le domaine défini par l'inégalité (73).

Donc la proposition que nous voulions établir est démontrée et l'on a:

$$\psi(\lambda) = \psi_0(\lambda) + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) \right\},$$

ou bien:

$$(78) \quad \psi(\lambda) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \psi_n(\lambda) - \psi_{n-1}(\lambda) \right\}.$$

§ 18. Il est utile, en vue des applications ultérieures, de décomposer la fonction $\psi(\lambda)$ en facteurs primaires. A cet effet envisageons les nombres s_k définies par l'équation (60), posons:

$$(79) \quad \lambda_k = \frac{1}{s_k}$$

et considérons le produit infini;

$$(80) \quad \Phi(\lambda) = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k} \right).$$

A cause de la convergence de la série (66), ce produit sera convergent et représentera une fonction entière de λ .

Envisageons maintenant les nombres $s_n^{(k)}$ définis au § 16 et posons:

$$(81) \quad \lambda_n^{(k)} = \frac{1}{s_n^{(k)}}.$$

Nous aurons:

$$\psi_n(\lambda) = \prod_{k=1}^n \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_n^{(k)}}\right). \quad (82)$$

Désignons par m un nombre entier et positif dont nous nous réserverons de disposer plus tard et soit q un second entier supérieur à m . Les faits exprimés par les relations (56) et (59) entraînent la conséquence suivante, on aura:

$$\sum_{k=1}^m s_q^{(k)} > \sum_{k=1}^m \alpha_k.$$

Cette inégalité et celle en laquelle se transforme la relation (56) en y changeant n en q donnent:

$$\sum_{k=m+1}^q s_q^{(k)} < \sum_{k=m+1}^q \alpha_k.$$

Donc, a fortiori:

$$\sum_{k=m+1}^q s_q^{(k)} < \sum_{k=m+1}^{\infty} \alpha_k,$$

d'où:

$$\sum_{k=m+1}^q \frac{1}{\lambda_q^{(k)}} < \sum_{k=m+1}^{\infty} \alpha_k. \quad (83)$$

J'ajoute qu'en vertu des relations (57), (64), (65) et (79) on aura:

$$\sum_{k=m+1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_k} < \sum_{k=m+1}^{\infty} \alpha_k. \quad (84)$$

Voici ce qui résulte des inégalités (83) et (84): conservons à la lettre L la signification qu'elle a au § précédent et soit μ un nombre positif donné, non nul mais aussi voisin de cette limite que l'on voudra; il suffira de donner au nombre m une valeur assez grande pour que l'inégalité (73) entraîne à la fois les deux inégalités suivantes:

$$\left| \prod_{k=m+1}^q \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_q^{(k)}}\right) - 1 \right| < \mu \quad \left| \prod_{k=m+1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k}\right) - 1 \right| < \mu \quad (85)$$

la première de ces inégalités ayant lieu pour toute valeur de q supérieure à m .

Nous supposons dorénavant que l'inégalité (73) est vérifiée et que le nombre m ait une certaine valeur déterminée telle que les inégalités (85) soient entraînées par l'inégalité (73). Cela posé, il résulte des relations (60), (79) et (81) que l'on pourra trouver un nombre entier et positif $Q > m$, tel que l'inégalité:

$$(86) \quad q \geq Q$$

entraîne l'inégalité suivante:

$$(87) \quad \left| \prod_{k=1}^m \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k} \right) - \prod_{k=1}^m \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_q^{(k)}} \right) \right| < \mu.$$

Les inégalités (73), (85) et (87) ainsi que la formule (80) et celle qui résulte de (82) moyennant le changement de n en q , donnent:

$$(88) \quad \left| \Phi(\lambda) - \psi_q(\lambda) \right| < \left\{ 1 + 2 \prod_{k=1}^m \left(1 + \frac{L}{\lambda_k} \right) \right\} \mu + \mu^2.$$

En résumé à tout nombre positif et non nul u , si petit qu'il soit, on peut faire correspondre un nombre entier et positif Q tel que l'inégalité (86) entraîne l'inégalité (88) pourvu que λ ne sorte pas du domaine défini par l'inégalité (73). On a donc:

$$\lim_{q=\infty} \psi_q(\lambda) = \Phi(\lambda).$$

Par conséquent:

$$(89) \quad \psi(\lambda) = \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k} \right)$$

en vertu des relations (72) et (80).

La formule (89) fait connaître les facteurs primaires de la fonction $\psi(\lambda)$.

§ 19. Les faits établis jusqu'à présent ne permettent pas de répondre à la question de savoir si la fonction $\psi(\lambda)$ peut avoir des zéros multiples. En effet, les relations (61) et (79) nous apprennent seulement que l'on a:

$$(90) \quad \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3 \dots$$

mais elles ne donnent pas le droit d'affirmer qu'un certain nombre de termes consécutifs de la suite précédente ne puissent pas avoir une même valeur. Tout ce que nous pouvons dire pour le moment,

les paragraphes précédents, ont été développées au sujet des polynômes $\varphi_n(\lambda)$. On n'éprouvera donc aucune difficulté à établir les propositions suivantes:

1° Les zéros du polynôme $\varphi_{n,k}(\lambda)$ sont tous réels, simples et positifs. Nous les représenterons par les symboles:

$$(95) \quad \lambda_{n,k}^{(1)}, \lambda_{n,k}^{(2)}, \dots, \lambda_{n,k}^{(n-k+1)}$$

en disposant les notations de façon à avoir:

$$(96) \quad \lambda_{n,k}^{(i)} < \lambda_{n,k}^{(i+1)} \quad (i = 1, 2, \dots, n-k-2).$$

2° La suite infinie à termes positifs suivante:

$$(97) \quad \lambda_{n,k}^{(i)} \quad (n = i + k - 1, i + k, i + k + 1, \dots)$$

est décroissante et, si l'on pose:

$$(98) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_{n,k}^{(i)} = \lambda_{i,k},$$

on aura:

$$(99) \quad \lambda_{i,k} > 0,$$

$$(100) \quad \lambda_{1,k} \leq \lambda_{2,k} \leq \lambda_{3,k} \leq \dots$$

ainsi que:

$$(101) \quad \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_{i,k}} = \sum_{i=k}^{\infty} \alpha_i.$$

Il est évident en outre que l'on aura:

$$(102) \quad \lambda_{i,1} = \lambda_i \quad (i = 1, 2, 3 \dots).$$

3° On a:

$$(103) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_{n,k}(\lambda) = \varphi_k(\lambda),$$

en désignant par $\varphi_k(\lambda)$ une fonction entière; au surplus la convergence du polynôme $\varphi_{n,k}(\lambda)$ vers sa limite $\varphi_k(\lambda)$, sera uniforme pour tout ensemble de valeurs de la variable λ tel que celui que définit l'inégalité (73).

4° On a:

$$(104) \quad \varphi_k(\lambda) = \prod_{i=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{i,k}}\right).$$

Je fais maintenant la remarque suivante: les racines de l'équation:

$$\varphi_{n, k+l}(\lambda) = 0$$

séparent celles de l'équation:

$$\varphi_{n, k}(\lambda) = 0.$$

C'est ce qui résulte d'un théorème bien connu et ce que l'on vérifierait directement avec la plus grande facilité en s'appuyant sur les relations (94).

Cette remarque et les propositions qui viennent d'être énoncées conduisent à la conclusion suivante: si un nombre λ' était un zéro multiple de la fonction $\varphi_k(\lambda)$, ce nombre serait nécessairement un zéro de la fonction $\varphi_{k+l}(\lambda)$. Or l'équation (94) donne:

$$\varphi_k(\lambda) = (1 - \alpha_k \lambda) \varphi_{k+l}(\lambda) - \beta_k^2 \varphi_{k+2}(\lambda) \quad (105)$$

en faisant croître indéfiniment l'entier n et en passant à la limite. La relation (105) nous apprend que les deux égalités:

$$\varphi_k(\lambda') = \varphi_{k+l}(\lambda') = 0 \quad (106)$$

entraîneraient la relation:

$$\varphi_q(\lambda') = 0 \quad (107)$$

pour toute valeur de q vérifiant la condition:

$$q \geq k. \quad (108)$$

Donc, si la fonction $\varphi_k(\lambda)$ admettait un zéro multiple λ' , le nombre λ' vérifierait l'équation (107) pour toute valeur de q vérifiant la condition (108). Or aucun nombre λ' ne peut jouir de cette propriété. En effet il résulte de l'inégalité (99) et de l'équation déduite de (101) par le changement de k en q que, quel que soit le nombre λ' , il cessera de vérifier l'équation (107) pour des valeurs assez grandes de l'indice q . Il est donc établi qu'aucune des fonctions $\varphi_k(\lambda)$ ne peut avoir un zéro multiple. Or la fonction $\varphi_1(\lambda)$ est, par définition, identique à la fonction $\psi(\lambda)$. Par conséquent la fonction $\psi(\lambda)$ n'admet pas de zéro multiple. C'est ce que nous voulions établir.

En résumé les relations (90) doivent être remplacées par les suivantes:

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3, \dots \quad (109)$$

§ 20. Ainsi que nous l'avons fait remarquer à la fin du § 15, les inconnues du problème qui nous occupe sont le nombre s et les quantités (45). Il résulte immédiatement des équations (43) que la solution du problème se ramène à la détermination de l'inconnue s ou, eu égard à (68), à celle de la nouvelle inconnue λ . Je dis que l'ensemble des valeurs cherchées de l'inconnue λ , coïncide avec l'ensemble des termes de la suite (109), c'est-à-dire avec l'ensemble des racines de l'équation:

$$(110) \quad \psi(\lambda) = 0.$$

Pour établir qu'il en est bien ainsi, j'observe que deux termes consécutifs de la suite (45) ne peuvent jamais être égaux à zéro. En effet d'une part, tous les termes de la suite (45) ne peuvent évidemment pas être nuls et d'autre part, il résulte des équations (43) que l'évanouissement de deux termes consécutifs de la suite considérée entraînerait celui de tous les autres. Il est donc établi que la suite (45) est infinie.

Les équations (48), (68), et (69) donnent:

$$(111) \quad \psi_n(\lambda) \sigma_n - \lambda \psi_{n-1}(\lambda) \beta_n \sigma_{n+1} = 0.$$

Il résulte immédiatement des théorèmes relatifs aux polynômes $\psi_n(\lambda)$ et établis plus haut qu'à toute valeur déterminée de λ quelle qu'elle soit, il sera possible de faire correspondre un entier et positif E tel que l'inégalité:

$$(112) \quad n \equiv E$$

entraîne la suivante:

$$(113) \quad \psi_{n-1}(\lambda) \neq 0.$$

Par conséquent, et parce que l'inconnue λ ne peut évidemment pas se réduire à zéro, l'équation (111) nous donnera:

$$(114) \quad \frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n} = \frac{\psi_n(\lambda)}{\beta_n \lambda \psi_{n-1}(\lambda)}.$$

pour toute valeur de n vérifiant (112).

Supposons que λ ait une valeur qui ne coïnciderait avec celle d'aucun des termes de la suite (109). Dans ces conditions la valeur absolue du rapport:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n}$$

croîtrait indéfiniment en même temps que l'entier n . En effet (§ 17) le rapport:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)}$$

tendrait vers l'unité et puisque la quantité β_n tend, comme le montrent les relations (41) et (42), vers zéro lorsque n croît indéfiniment, on voit que le rapport:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n}$$

jouirait bien de la propriété annoncée. Cette propriété du rapport précédent étant incompatible avec la condition (47), on voit que l'inconnue λ devra forcément satisfaire à l'équation (110). Reste à prouver qu'il correspond à toute racine de cette équation, une fonction fondamentale déterminée à un facteur constant près. A cet effet j'observe qu'en vertu de l'équation (71); on a:

$$\sum_{k=n+1}^{\infty} \left\{ \psi_k(\lambda) - \psi_{k-1}(\lambda) \right\} = -\lambda^2 \beta_n^2 \psi_{n-1}(\lambda) - \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \psi_k(\lambda)$$

d'où:

$$\psi(\lambda) - \psi_n(\lambda) = -\lambda^2 \beta_n^2 \psi_{n-1}(\lambda) - \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \psi_k(\lambda)$$

en vertu de l'équation (72).

Je suppose que le paramètre λ ait une valeur vérifiant l'équation (110). Dans ce cas l'équation qui vient d'être établie nous donnera:

$$\psi_n(\lambda) = \lambda^2 \beta_n^2 \psi_{n-1}(\lambda) + \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \psi_k(\lambda). \quad (115)$$

Nous avons déjà fait remarquer qu'il est possible de faire correspondre à toute valeur de λ un entier positif E tel que l'inégalité (112) entraîne l'inégalité (113). Lorsque λ a une valeur réelle, il est possible de trouver pour l'entier E une valeur telle que l'inégalité (112) entraîne non seulement l'inégalité (113), mais encore l'inégalité suivante:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} > 0. \quad (116)$$

C'est ce que l'on conclura aisément de l'étude faite plus haut des polynômes $\psi_n(\lambda)$.

Or la valeur de λ entrant dans l'équation (115) est réelle (et positive) puisque c'est une racine de l'équation (110). Nous pourrions donc admettre que l'inégalité (112) entraîne les inégalités (113) et (116) pour la valeur de λ entrant dans l'équation (115). Plaçons-nous dans cette hypothèse et supposons en outre que la valeur attribuée à n dans l'équation (115) vérifie l'inégalité (112). Dans ce cas l'inégalité:

$$(117) \quad k \geq E$$

entraînera évidemment les deux inégalités suivantes:

$$(118) \quad \begin{cases} \psi_{k-1}(\lambda) \neq 0 \\ \frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{k-1}(\lambda)} > 0. \end{cases}$$

Changeons dans l'équation (71), n en $k+1$. Il viendra:

$$(119) \quad \psi_{k+1}(\lambda) = (1 - \alpha_{k+1}\lambda) \psi_k(\lambda) - \beta_k^2 \lambda^2 \psi_{k-1}(\lambda).$$

La valeur considérée de λ est, on se le rappelle, réelle et positive, le nombre α_{k+1} est positif, enfin l'inégalité (117) entraîne les inégalités (118). Il résulte de ces faits et de l'équation (119) que l'inégalité (117) entraîne la suivante:

$$(120) \quad \frac{\psi_{k+1}(\lambda)}{\psi_k(\lambda)} < 1.$$

Divisons l'équation (115) par $\psi_{n-1}(\lambda)$. Il viendra:

$$(121) \quad \frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} = \lambda^2 \beta_n^2 + \sum_{k=n}^{\infty} \left\{ \alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2 \right\} \frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)}.$$

Nous avons:

$$\frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} = \prod_{i=n}^k \frac{\psi_i(\lambda)}{\psi_{i-1}(\lambda)}$$

pour:

$$(122) \quad k > n.$$

Or le nombre n vérifie par hypothèse l'inégalité (112) et l'inégalité (117) entraîne l'inégalité (120).

Donc l'inégalité (122) entraîne l'inégalité:

$$\frac{\psi_k(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} < \frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)}.$$

Par conséquent l'équation (121) entraîne l'inégalité suivante:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} < \lambda^2 \beta_n^2 + \frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} \sum_{k=n}^{\infty} (\alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2). \quad (123)$$

Observons maintenant que les relations (41) et (42) donnent:

$$\alpha_{k+1} < \frac{M}{(k+1)^2} \quad (124)$$

$$\left| \beta_k \right| < \frac{M}{k^2}. \quad (125)$$

Nous aurons donc:

$$\sum_{k=n}^{\infty} (\alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2) < \frac{M \lambda}{n} + \frac{M^2 \lambda^2}{3(n-1)^3}.$$

Il sera donc possible d'attribuer à l'entier E une valeur assez grande pour que l'inégalité (112) entraîne, en dehors des conséquences considérées plus haut, encore l'inégalité suivante:

$$\sum_{k=n}^{\infty} (\alpha_{k+1} \lambda + \beta_k^2 \lambda^2) < \frac{1}{2}.$$

Dans ce cas, eu égard à (123), l'inégalité (112) entraînera l'inégalité suivante:

$$\frac{\psi_n(\lambda)}{\psi_{n-1}(\lambda)} < 2 \lambda^2 \beta_n^2. \quad (126)$$

J'admets que l'entier E soit assez grand pour que (112) entraîne (126) et je suppose que n vérifie (112). Les relations (114), (125) et (126) nous donneront:

$$\left| \frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n} \right| < \frac{2 \lambda M}{n^2}. \quad (127)$$

Reportons-nous maintenant aux formules (5), (16), (17), (26) et (28). Ces formules et ce fait que l'inégalité (112) entraîne l'inégalité (127) nous amèneront immédiatement à la conclusion suivante:

pour tout système de valeurs des termes de la suite (45) correspondant à une racine de l'équation (110), la série (44) est absolument et uniformément convergente dans tout le domaine considéré. Donc (fin du § 15) pour un tel système de valeurs des termes de la suite (45), la formule (44) représente l'une des fonctions fondamentales demandées.

Assurons-nous enfin que la fonction fondamentale correspondant à une racine de l'équation (110), est déterminée à un facteur constant près.

La lettre λ représentant une des racines de l'équation (110), déterminons l'entier E de façon que l'inégalité (112) entraîne l'inégalité (113) et envisageons les $E-1$ premières équations du système (43). Ces équations détermineront sans ambiguïté les $E-1$ rapports:

$$\frac{\sigma_k}{\sigma_E} \quad k = 1, 2, 3, \dots, E-1.$$

D'autre part, pour toute valeur de n vérifiant l'inégalité (112), le rapport:

$$\frac{\sigma_{n+1}}{\sigma_n}$$

sera déterminé au moyen de l'équation (114).

En résumé les rapports des termes de la suite (45) seront déterminés sans ambiguïté.

Cela prouve bien que la fonction fondamentale correspondant à une racine de l'équation (110) est déterminée à un facteur constant près.

§ 21. Il est aisé de voir maintenant comment on pourra former pour l'ellipse un système complet de fonctions fondamentales tel que le système (8) du Chapitre II. On attribuera à l'entier p , dans la formule (44), successivement chacune des quatre valeurs:

$$1, 2, 3 \text{ et } 4;$$

on déterminera, dans chacun de ces cas, les zéros de la fonction $\psi(\lambda)$ et, en formant la fonction fondamentale correspondant à un zéro de la fonction $\psi(\lambda)$, on déterminera chaque fois le facteur constant dont on dispose de façon que la fonction fondamentale considérée V vérifie la condition:

$$(128) \quad \int_{\sigma} V^2 d\tilde{t} = 1.$$

Le facteur constant dont nous venons de parler sera parfaitement déterminé au signe près; on pourra fixer ce signe suivant une règle que l'on pourra instituer comme on voudra. On obtiendra de cette façon le système demandé de fonctions fondamentales. En effet, il suffit de se reporter aux remarques faites au § 15 au sujet des fonctions fondamentales de la forme (44), pour reconnaître que toute fonction vérifiant identiquement la relation (35) sera une combinaison linéaire et homogène à coefficients constants d'un nombre fini (de quatre au plus) des fonctions considérées. D'autre part si l'on désigne par V et V' deux fonctions distinctes du système précédent, on aura:

$$\int_{(D)} V V' d\tilde{i} = 0. \quad (129)$$

En effet si ces fonctions correspondent à une même valeur du nombre p , elles correspondront à des valeurs différentes λ et λ' du paramètre λ et dans ce cas la relation (129) sera une conséquence nécessaire des deux identités suivantes:

$$V(A) + \lambda \int_{(D)} V'(B) F(A, B) d\tilde{i}_B = 0$$

et

$$V'(A) + \lambda' \int_{(D)} V(B) F(A, B) d\tilde{i}_B = 0.$$

Si au contraire les fonctions V et V' correspondent à des valeurs différentes de l'entier p , la relation (129) résultera de ce que ces fonctions sont de la forme (44) et de ce que les inégalités:

$$\begin{array}{c} j \neq j' \\ |j - j'| \neq 4 \end{array}$$

entraînent la relation:

$$\int_{(D)} u_j u_{j'} d\tilde{i} = 0.$$

Or du moment que deux fonctions distinctes V et V' faisant partie du système considéré vérifient toujours la relation (129), les fonctions de ce système sont nécessairement linéairement indépendantes. En résumé il ressort de l'ensemble de ce qui précède que le système en question sera bien un système complet de fonctions fondamentales tel que le système (8) du Chapitre II. Nous avons donc obtenu une solution complète du Problème qui nous occupait.

Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer qu'en vertu du théorème général établi au § 11, l'égalité (26) du Chapitre II aura lieu, dans le cas de l'ellipse, sous l'unique condition que la fonction u , harmonique à l'intérieur de l'ellipse, soit telle que l'intégrale formant le premier membre de l'égalité en question ait un sens.

13. M. A. BOLLAND. O gwajakowej reakcyi oksyhemoglobiny. (*Über die Guajakreaktion des Oxyhämoglobins*). (*Sur la réaction du gäjac et de l'oxyhémoglobine*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Die Blaufärbung, welche aus der Guajaktinktur durch rote Blutkörperchen bei Gegenwart des ozonisierten Terpentinöls hervorgerufen werden kann, ist eine sehr alte und bekannte Reaktion. Nach Schönbein¹⁾ und van Deen²⁾, welche diese Reaktion im J. 1857 u. 1863 studierten, wird sie auch die Schönbein-van Deen'sche Reaktion genannt.

Wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit erscheint die Reaktion zum Blutnachweis, besonders für kleine Quantitäten, sehr geeignet. Die Reaktion hat jedoch den Nachteil der Unsicherheit, da zahlreiche Verbindungen aus der anorganischen und der organischen Welt dieselbe Reaktion liefern. Infolgedessen wurde diese Reaktion von vielen Chemikern studiert, wie von Hünefeld³⁾, Fahrner⁴⁾, Brücke⁵⁾, Schuster⁶⁾, Schaer⁷⁾, Vitali⁸⁾, Willcock⁹⁾ und Petit-Mayer¹⁰⁾. Die erwähnte Unsicherheit hielt man für beseitigt, nachdem man festgestellt zu haben glaubte, daß anorganische Salze noch vor Zusatz des Terpentinöls die Guajaktinktur bläuen und sich auf diese Weise verraten, während die guajakbläuenden, organischen Verbindungen (das Hämoglobin ausgenommen) durch Erwärmen bis auf 100° ihre Wirkungsfähigkeit einbüßen.

¹⁾ Berichte der math.-phys. Klasse der bayr. Akademie der Wissensch. 1858.

²⁾ Archiv. f. d. holl. Beitr. z. Naturw. u. Heilk. Utrecht, 1861—4.

³⁾ Die Blutprobe vor Gericht, 1875.

⁴⁾ Über den Nachweis von Blut mittels der Guajakprobe. Inaug. Diss. 1876.

⁵⁾ Wiener Monatshefte, 1889.

⁶⁾ Die Guajakreaktion und ihre klinische Brauchbarkeit. Inaug. Diss. 1890.

⁷⁾ Arch. d. Pharm. 1898, 1900. Zeitschr. f. anal. Chemie, 1902.

⁸⁾ Boll. Chim. Farm., 36. 41. 42.

⁹⁾ Proceedings Chem. Soc., 1904.

¹⁰⁾ Comp. rend. 141.

Nun hat Schaer¹⁾ die Behauptung ausgesprochen, daß es gewisse Ferroverbindungen geben kann, die sich in bezug auf die Guajakreaktion genau wie Blut verhalten, und zwar daß sie erst nach Zusatz von Terpentinöl die Guajaktinktur bläuen. Derartige Ferroverbindungen können jedoch leicht bei Blutuntersuchungen auf Eisen oder Rost (sehr oft in der gerichtlichen Praxis) trotz aller bisher vorgeschlagenen und angewandten Kautelen in die untersuchte Lösung geraten. Darauf machte Schaer noch im J. 1898 aufmerksam; trotzdem schreibt Dennstedt-Voigtländer²⁾ im J. 1906, daß bei der Vitali'schen Modifikation der Guajakreaktion bei Untersuchungen von Blut auf Rost in der Lösung keine Ferroverbindungen sein dürfen. Wie die Guajakreaktion anzuwenden ist, wenn Ferroverbindungen dennoch vorhanden sind, wird nirgends erwähnt. So war es bislang nicht gelungen, diesem Mißstand abzuhelpfen, und die Unsicherheit der Reaktion machte es unmöglich, auf grund des positiven Ausfalles derselben auf die Anwesenheit des Blutes mit vollster Sicherheit zu schließen.

Da mir einerseits die Guajakreaktion zur Untersuchung des Blutes ihrer Empfindlichkeit wegen besonders geeignet erschien, da aber andererseits auch von mir festgestellt wurde, daß bei Anwendung der bisher für die Untersuchung von Blut auf Eisen, bzw. auf Rost vorgeschlagenen und angewandten Extraktionsflüssigkeit die täuschend wirkenden Ferroverbindungen in die Extraktionsflüssigkeit hereingeraten können, — da ferner die Teichmann'sche Häminkristallprobe bei Gegenwart von Ferroverbindungen versagt, erschien es mir besonders wünschenswert, die Bedingungen zu finden, unter welchen die Guajakreaktion des Blutes auch bei Gegenwart der erwähnten Ferroverbindungen ausschließlich als Reaktion des Hämoglobins anzusprechen wäre.

Experimenteller Teil.

I.

Für meine Versuche benützte ich statt der Guajaktinktur nach Doebners Vorschlag eine alkoholische Guajakonsäurelösung ($C_{20}H_{24}O_5$).

¹⁾ l. c.

Schaer: Arch. f. Pharm. 1898.

²⁾ Die Untersuchung von Blut etc., 1906.

Dennstedt-Voigtländer: Die Untersuchung von Blut etc. 1906.

1 cm³ meines (92%-igen) Alkohols enthielt 0.005567 gr C₂₀H₂₄O₅. Das verwendete Terpentinöl war genügend isoliert und ozonisiert.

Es wurde chemisch reines Eisen, auch Rost, mit den heute für die Guajakreaktion angewandten Extraktionsflüssigkeiten und zwar mit Chloralhydrat, Essigsäure, Ammoniak befeuchtet, nach 24 Stunden mit Wasser extrahiert, filtriert und dann wurde C₂₀H₂₄O₅ zugesetzt. Es war keine Guajakreaktion zu sehen; diese stellte sich jedoch nach Zugabe des Terpentinöls ein.

Auf diese Weise wurde festgestellt, daß bei Anwendung obiger Extraktionsflüssigkeiten in die Lösung derartige Eisenverbindungen hereingeraten können, die — ähnlich wie Hämoglobin — C₂₀H₂₄O₅ erst nach Zusatz des Terpentinöls bläuen. Die maximale Fe''-Menge, die bei Ammoniakextraktionen in 1 cm³ NH₃ zu finden war, konnte höchstens — 0.000037 gr Fe'' betragen.

Um quantitativ den Einfluß derartiger Eisenverbindungen messen zu können, wurde eine Lösung chemisch reinen Eisensulfates (0.001169 gr Fe'' in einem cm³) angewendet. Da nirgends die anzuwendende Reagenzienmenge angegeben ist, wurde je 1 cm³ der C₆H₂₄O₅ und des Terpentinöls gebraucht; da zur Mischung der untersuchten Lösung und der C₆H₂₄O₅ so viel Wasser zugesetzt werden soll, daß eine milchige Trübung erscheint, habe ich — um stets mit gleichen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten — die untersuchte Flüssigkeit bis auf 3 cm³ mit H₂O verdünnt; dies genügte vollständig, da 10 cm³ meiner alkoholischen Guajakonsäurelösung bereits durch 21.8 cm³ H₂O schwach, durch 24 cm³ H₂O genügend getrübt wurde.

Bei Anwendung von 1 cm³ C₂₀H₂₄O₅ und 1 cm³ Terpentinöl wurde als Substanzminimum, welches die Spur der Ferroguajakreaktion hervorzurufen imstande ist, 0.000002 gr Fe'' in einer Verdünnung von 1:2,500.000 gefunden. Bei Anwendung größerer Mengen von Eisensalz stieg rapid die Intensität der Reaktion; zwischen 0.000002 und 0.00006 gr Fe'' liegt das Intensitätsmaximum; bei Anwendung größerer Eisenmengen verminderte sich die Reaktionsintensität; die Reaktionsintensität, beziehungsweise (im vorliegenden Fall) die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ wäre also der Menge des Ka-

¹⁾ Die Guajakreaktion ist jedenfalls auf die Oxydation der Guajakonsäure zurückzuführen; sie soll auch ohne Mitwirkung von Eisensalzen, bzw. Blut, vor sich gehen, jedoch ist ihr Verlauf so langsam, daß sie als Farbenreaktion nicht

talysators umgekehrt proportional, was mit den Gesetzen der Katalyse nicht übereinstimmt. Ein derartiger Einfluß der Menge des Katalysators wurde in einigen Fällen bei dieser Reaktion beobachtet; die Annahme liegt also nahe, daß in unserem Fall nur ein Teil der Ferroverbindung zur Wirkung gelangen kann und als Katalysator beschleunigend wirkt, während der restliche Teil, der zur katalytischen Wirkung nicht gekommen ist, als Reduktionsmittel verlangsamend auf die Guajakreaktion einwirkt.

Die Lösung meiner Aufgabe, d. i. der Nachweis der Bedingungen, unter denen das Auftreten der Guajakreaktion auch bei Vorhandensein von Ferroverbindungen nur auf Anwesenheit des Blutes zurückgeführt werden dürfte, sollte auf folgendem Wege erreicht werden:

Es sollte eine Substanz dem Systeme beigelegt werden, welche die Ferroguajakreaktion lähmen würde, ohne die Blutguajakreaktion merklich zu beeinträchtigen. Zu diesem Zwecke wurde eine Zitronensäurelösung mit 0.18298 gr krist. Substanz in 1 cm $\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{1}\right)$

und eine 25-fach verdünnte Lösung $\left(\frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{25}\right)$ verwendet. Daß $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ die Guajakreaktion, die durch FeCl_3 hervorgerufen wird, beeinträchtigen kann, wurde schon von Petit und Mayer¹⁾ mitgeteilt.

Bei Verwendung entsprechender Mengen $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ konnten die Ferroverbindungen keine Guajakreaktion hervorrufen; die hierzu erforderliche Menge der $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ war nicht von der Menge der vorhandenen Ferroverbindung, sondern von der Intensität der zu erwartenden Reaktion abhängig. Und da — wie erwähnt — das Intensitätsmaximum bei Anwendung von 0.000002 gr — 0.00006 gr Fe'' (näher 0.00006) lag, war auch hierfür die größte Menge $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ nötig: sie betrug 6 cm³ von $\frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{25}$. Bei Gegenwart größerer

Eisensalzmengen genügten kleinere Quantitäten von $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Bei

zu erkennen ist; demzufolge dürfte eigentlich überhaupt nicht gesagt werden, daß beispielsweise Ferroverbindungen die Guajakreaktion hervorrufen, sondern daß sie sie nur beschleunigen. Darum ist die Bläuung der Guajaktinktur durch Ferroverbindungen, resp. Blut, bei Gegenwart von Terpentinöl als kontaktchemische Reaktion aufzufassen, in welcher die Ferroverbindungen, bezw. Blut, als Katalysator angesehen werden kann; auf grund dieser Annahme konnte gesagt werden, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsintensität äußert.

¹⁾ l. c.

Gegenwart ganz geringer Eisensalzmengen war gleichfalls — je nach der Intensität — die nötige $C_6H_8O_7$ -Menge geringer.

Nun sollte der Einfluß der $C_6H_8O_7$ auf die Blutguajakreaktion bestimmt werden. Bei Anwendung von $1\text{ cm}^3 C_{20}H_{24}O_5$ und 1 cm^3 Terpentinöl wurde als Substanzminimum, welches eine Spur der Blutguajakreaktion hervorzurufen imstande ist, 0.000679 gr Hämoglobin in einer Verdünnung von $1:12000$ gefunden. 6 cm^3 der oben erwähnten $C_6H_8O_7$ -Lösung beeinträchtigten die Empfindlichkeit der Reaktion nicht.

Nachher wurden Gemische von Hämoglobin und Eisenammoniumsulfatlösung hergestellt, mit $6\text{ cm}^3 \frac{C_6H_8O_7}{25}$, $1\text{ cm}^3 C_{20}H_{24}O_5$ und 1 cm^3 Terpentinöl versetzt. Parallel wurde ein ähnlicher Versuch mit Ausschaltung des Hämoglobins durchgeführt. Dort, wo Hämoglobin vorhanden war, trat die Guajakreaktion auf, wo kein Hämoglobin war, war auch keine Reaktion zu sehen.

Aber auch bei Anwesenheit des Hämoglobins versagte manchmal die Guajakreaktion, und zwar dann, wenn in der Lösung neben wenig Hämoglobin viel Ferrosalz enthalten war¹⁾; das Ferrosalz geht wahrscheinlich mit dem Hämoglobin eine Verbindung ein und macht es infolgedessen unwirksam für die Guajakreaktion. Um jedoch die Wirkung von 0.000679 gr Hämoglobin (also des Substanzminimums) auf diese Weise zu lähmen, sind mehr als $0.000292\text{ gr Fe}''$ nötig, während — wie erwähnt — höchstens der achte Teil davon überhaupt bei Anwendung von $1\text{ cm}^3 NH_3$ vorkommen kann.

Ist also Blut auf Eisen auch bei Gegenwart von Ferroverbindungen zu untersuchen, so soll das corpus delicti mit 1 cm^3 konz. NH_3 in einem geräumigen Tiegel befeuchtet werden; binnen 24 Stunden verdunstet der NH_3 ; nun wird mit $3\text{--}4\text{ cm}^3$ Wasser durch einige Stunden extrahiert, auf ein kleines Volum eingedampft, $0.044\text{ gr } C_6H_8O_7$, $1\text{ cm}^3 0.5\%$ -ige alkoholische Guajakonsäurelösung und 1 cm^3 Terpentinöl zugesetzt. Tritt binnen $10'$ die Guajakreaktion ein, so ist sie mit Ausschluß der Ferroverbindungen dem Hämoglobin zuzuschreiben.

¹⁾ Der negative Ausfall der Guajakreaktion kann also für die Abwesenheit des Blutes nicht beweisend sein, was ausdrücklich hervorgehoben werden mag.

II.

Da einerseits die anzuwendenden Reagenzienmengen nirgends angegeben sind, da andererseits die Empfindlichkeitsgrenzen nicht übereinstimmen (Dennstedt-Vigtländer 1:6000, Vitali 1:100,000.000, meine Versuche ergeben 1:12000, resp. 1:40000), glaubte ich den Einfluß der Reagenzienmenge auf die Empfindlichkeit der Reaktion studieren zu sollen.

Es stellte sich heraus, daß die Menge des Terpentinöls keinen merkbaren Einfluß auf die Reaktion ausübt. Eine größere Menge davon ist zu vermeiden, da unnötigerweise dadurch das Volum vergrößert und durch die stärkere Emulsion die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird.

Die Menge der angewandten Guajakonsäure übt hingegen einen starken Einfluß auf die Reaktion aus, indem sie die Empfindlichkeit der Eisenguajakreaktion vermindert und die der Blutguajakreaktion steigert. Bei Anwendung von 5 cm³ C₆H₈O₇ waren 0.000085 gr Fe'' in einer Verdünnung von 1:760.000 nötig, um eine Spur der Guajakreaktion zu geben, während dies mit 0.00017 gr Hämoglobin in einer Verdünnung von 1:40000 zu erreichen ist. Zur Lähmung der Wirksamkeit der für diesem Zweck in Betracht kommenden Fe''-Menge genügten 0.1 cm³ $\frac{C_6H_8O_7}{25}$, während die zehnfache Menge dieser Säure noch 0.000679 gr Hämoglobin erkennen ließ. Bei Anwendung von 5 cm³ Guajakonsäure gestaltet sich also der ganze Vorgang der Blutbestimmung auf Eisen, bezw. Rost auch bei Gegenwart von Ferroverbindungen einfacher: Das corpus delicti wird mit 1 cm³ konz. NH₃ in einem geräumigen Porzellantiegel befeuchtet, der NH₃ binnen 24—48 Stunden verdunsten gelassen, mit 3—4 cm³ Wasser extrahiert, auf ein kleines Volum eingedampft, mit 0.15 cm³ einer 1%-igen Lösung krist. Zitronensäure, 5 cm³ von 0.5%-iger alkoholischer Guajakonsäurelösung und 1 cm³ Terpentinöl versetzt. Erscheint die Reaktion binnen 10', so ist sie mit Ausschluß der Ferroverbindungen dem Hämoglobin zuzuschreiben.

Durch direkte Versuche wurde die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit dieses Vorschlages bestätigt.

III.

Anhangsweise mögen folgende Bemerkungen hinzugefügt werden:

Als positive Guajakreaktion ist die Färbung der Schichte unter dem Terpentinöl, die binnen 10' eintreten soll, anzusehen, mit Ausschluß eventueller grünlicher Flocken in der Terpentinölschichte.

Die größere Empfindlichkeit der Blutguajakreaktion bei Anwendung von mehr Guajakonsäure würde vielleicht mit der dadurch erzielten Einheitlichkeit der Lösung im Zusammenhange stehen (obige aus Hämoglobin, Zitronensäure, 5 cm³ Guajakonsäure und Eisensalz bestehende Gemische waren klar, bei Abwesenheit des Hämoglobins merkwürdigerweise trüb). In einer ganz durchsichtigen Lösung geht die Reaktion vielleicht darum schneller vor sich, weil 1) die Komponente im gelösten Zustande reaktionsfähiger sind als in einem anderen, 2) weil die Reaktion in einem einphasigen System schneller vor sich gehen kann als in einem mehrphasigen. Schön ist dies bei Anwendung von FeCl₃ zu sehen. Die Guajakonsäure lieferte, mit FeCl₃ vermischt, eine prächtige, dichroistische Flüssigkeit, die in durchfallendem Lichte rubinrot, in darauffallendem Lichte indigoblau erschien, um nach 1—2' in durchfallendem grün, in darauffallendem braun zu erscheinen; gleich darauf erschien die Lösung einheitlich braun und schließlich weingelb. Ich glaube in diesem Farbenspiel gleichfalls eine Guajakreaktion gesehen zu haben, die jedoch sehr schnell verlief.

Schließlich muß ich bemerken, daß ich mit einer 2 Monate alten Guajakonsäurelösung und einer 4 Monate alten Hämoglobinslösung gearbeitet habe, ohne einen merkbaren Einfluß auf die Reaktionsempfindlichkeit zu bemerken.

IV.

Nachdem gezeigt wurde, wie Blut neben denjenigen Ferroverbindungen zu bestimmen ist, die erst nach Zusatz von Terpentinöl Guajaktinktur bläuen, mögen einige Worte gesagt werden über den Einfluß der Zitronensäure auf diejenigen Eisenverbindungen, die ohne Terpentinöl Guajakblau liefern. Die Literatur schweigt hierüber, wie Blut nachzuweisen ist, nachdem man vor Zusatz von Terpentinöl die Bläuung erhält und die Sicherheit hat, daß eine andere guajakbläuende Substanz neben Blut in der untersuchten Lösung sein kann.

Zu diesen Versuchen wurde das direkt bläuende FeCl₃ (0.007 gr im cm³) verwendet.

Da ich mich überzeugt hatte, daß $1 \text{ cm}^3 \frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{25}$ die Blutguajakreaktion wesentlich (oberhalb 0.000697 gr) nicht beeinträchtigt, sollte festgestellt werden, welche Menge FeCl_3 durch $1 \text{ cm}^3 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ für die Guajakreaktion gelähmt wird. Es stellte sich heraus, daß sogar 2 cm^3 der obigen FeCl_3 -Lösung keine Guajakreaktion liefern, weder direkt noch nach Zusatz von Terpentinöl. Bei Gemischen von FeCl_3 und Hämoglobin konnte gleichfalls durch Zusatz von $1 \text{ cm}^3 \frac{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{25}$ die Wirkungsfähigkeit des FeCl_3 zugunsten der Wirkungsfähigkeit des Hämoglobins gelähmt werden, und es erschien eine positive Guajakreaktion, sobald kein überschüssiger FeCl_3 vorhanden war, der mit Hämoglobin eine Verbindung eingehen und deren Reaktionsfähigkeit aufheben könnte.

In der Praxis könnte man also im Falle, wo sich in der untersuchten Lösung eine direkt guajakbläuende Substanz während der Ausführung der Guajakprobe zeigt, folgendermaßen vorgehen: Aus einer benachbarten, ganz ähnlichen, aber nicht blutverdächtigten Stelle des corpus delicti wird auf dieselbe Weise ein Auszug gemacht, Guajakonsäure zugesetzt und zur blaugewordenen Flüssigkeit so viel 1%-ige Zitronensäure zugegeben, bis sich die Flüssigkeit entfärbt und auch nach Zusatz von Terpentinöl keine Guajakreaktion zeigt. Mit gleicher Menge Zitronensäure wird der erste, blutverdächtige Auszug versetzt; erscheint nach Zusatz von Terpentinöl die Blaufärbung, so ist sie mit Ausschluß der Eisenverbindung dem Hämoglobin zuzuschreiben.

Tarnopol, Laboratorium der Staats-Oberrealschule.

-
14. M. E. JENTYS. O istocie chemicznej i budowie skrobi. (*Sur la nature chimique et la structure de l'amidon*). Mémoire présenté par M. E. Godlewski m. t.

Dans mes recherches sur les obstacles qui empêchent de découvrir la diastase dans les feuilles et dans les tiges (recherches que j'avais exécutées en 1892) j'ai eu l'occasion de reconnaître l'action réciproque très curieuse de l'amidon, des enzymes et des corps tanniques. Les faits observés alors m'ont amené à des conclusions différant tant des opinions généralement admises comme

axiomes dans la physiologie des plantes et des animaux et dans la chimie organique, que je me suis décidé à arrêter la publication de mes observations, déjà bien avancées, jusqu'à ce que je parvienne à étudier l'affaire de tous côtés et d'une façon si exacte, que tous les doutes sur la justesse de mes conclusions seraient éliminés. Je craignais alors que mes théories sur la formation des matières plastiques dans la nature, théories qui alors étaient déjà conçues, mais s'appuyaient sur les faits observés d'abord presque sans exception au microscope, faits très curieux et en même temps assez variables, difficiles à décrire et souvent paraissant accidentels, ne fussent acceptées avec défiance. Par conséquent, je me suis borné à donner en quelques lignes dans ma publication¹⁾ la preuve que j'avais commencé de traiter un thème d'une certaine importance, en m'appuyant sur les prémisses contraires aux opinions régnantes dans la science. J'ai exprimé cette restriction dans les termes suivants:

„On sait depuis longtemps que l'amidon forme avec du tannin des combinaisons insolubles. Payen et Persoz ont observé déjà en 1834 que le tannin, en précipitant l'amidon dans une solution, produit un sédiment insoluble à chaud. On se sert de cette réaction dans les recherches analytiques pour séparer et distinguer l'amidon des dextrines que le tannin ne précipite pas. On doit seulement s'étonner bien que cette observation n'a pas été utilisée, comme elle le méritait, dans les recherches sur la nature chimique de l'amidon“.

„Mes observations personnelles m'ont persuadé qu'en réalité plusieurs corps ayant le caractère des matières tanniques sont capables de faire passer à l'état insoluble dans l'eau froide la substance organique, se distinguant par le teint bleu caractéristique en contact avec l'iode. C'est tout exprès que je n'emploie pas ici le mot „amidon“, car en ce moment je ne suis pas encore sûr, si l'action des matières tanniques s'étend sur la masse entière des grains d'amidon, ou seulement sur quelques-uns de ses constituants“.

Après avoir exprimé dans les termes que voilà le doute sur ce que l'amidon soit une combinaison chimique homogène, j'espérais pouvoir

¹⁾ O przeszkodach utrudniających wykrycie diastazy w liściach i łodygach. (Sur les obstacles à la découverte de la diastase dans les feuilles et dans les tiges). Mém. de l'Académie des Sciences de Cracovie. T. XXIV. 1892, s. 349.

bientôt achever mes recherches. Cependant, grâce à des circonstances imprévues et malveillantes, j'ai rencontré de tels obstacles que mon travail n'a pu avancer, quoique la direction eût été bien tracée. Pendant longtemps j'ai dû me restreindre à l'étude mentale du thème et à la vérification de toutes les découvertes anciennes et contemporaines pour constater, si elles n'étaient pas contraires à mes convictions, et pour projeter la plus courte voie qui pût me mener au but. Je dois avouer, qu'en cherchant des moyens, je n'espérais pas d'abord qu'ils étaient si justes et que je parviendrai dans un temps assez court aux preuves qui me manquaient.

Je me sens obligé à présenter cette explication. car, quant à moi, je ne doutais pas il y a quinze ans que les grains d'amidon ne sont pas composés d'une seule combinaison chimique. L'analyse microscopique des principes constituants était déjà prête en 1892, mais ce qui me manquait encore alors, c'était une méthode commode pour séparer de l'amidon une quantité assez considérable de ses constituants pour que leur existence fût indéniable. Je ne suis parvenu alors non plus à la synthèse des grains d'amidon, c'est-à-dire je ne connaissais pas le moyen de reproduire les grains dans cette forme que nous sommes habitués à voir dans les tissus. A présent, mes recherches sont déjà si avancées que je me suis décidé à publier les principaux résultats, en me réservant le droit de continuer les recherches.

Comme mes conclusions définitives conduisent à des changements assez graves et essentiels dans les opinions sur la nature chimique de l'amidon et de ses transformations, il serait inutile de citer particulièrement les hypothèses des autres auteurs. Il suffira, comme je le crois, de mentionner ici qu'en général j'ai constaté dans mes recherches la justesse de toutes les principales observations anciennes. Ce n'est que l'interprétation des faits observés qui a été erronée.

Propriétés de la fécule de pomme de terre.

Les observations sur la manière dont se comporte l'empois dilué en présence du tannin ou d'autres matières tanniques m'ont persuadé, que les grains d'amidon emmagasinés dans les cellules des plantes, comme substance de réserve, doivent absolument se recouvrir, après la désorganisation des tissus, sur leur surface avec des particules des matières tanniques et changer par conséquence la nature chimique et la structure de la couche superficielle, même

en cas qu'ils fussent composés de la matière homogène hydrocarbonée. Les mêmes tannins, présents dans les cellules, doivent, comme il me semblait, tanner l'amidon pendant la cuisson des pommes de terre et empêcher par leur influence la formation de l'empois que l'on obtient en chauffant la fécule dans de l'eau pure. Le fait que les pommes de terre cuites sont toujours plus ou moins sèches et grâce à cela comestibles, tandis qu'il serait impossible de consommer l'empois, indiquait d'avance que ma conjecture était bien vraisemblable.

Pour m'assurer que mon opinion était juste, j'ai essayé de cuire la fécule de pomme de terre dans des solutions de tannin de concentration différente et j'ai étudié à l'aide du microscope les changements subis par l'amidon dans ces conditions. Ces expériences que j'avais exécutées déjà en 1892 ont prouvé que l'amidon de pomme de terre cuit en présence d'une petite quantité de tannin forme un liquide mucilagineux qui précipite après s'être refroidi une substance amorphe, volumineuse, composée, comme je l'ai constaté à l'aide du microscope, des grains fortement désorganisés, mais ayant conservé des contours bien distincts. Le même aspect présentaient les grains d'amidon gonflés dans une solution concentrée de chlorure de calcium. Pour obtenir le teint violet rougeâtre chez la plupart de grains désorganisés il fallait y ajouter une quantité considérable de solution alcoolique d'iode. Le bleu était alors visible sur quelques agrégats minces composés de petits granules, sans doute à cause de ce que la quantité de tannin n'a pas suffi pour tanner tout l'amidon dans l'empois. Les flocons précipités de l'amidon chauffé avec une solution de tannin se déposaient facilement, n'étaient que peu visqueux et ne se collaient pas.

Dans une autre expérience, j'ai ajouté une petite quantité de fécule à une solution contenant 2 p. 100 de tannin et après l'avoir bien délayée, je l'ai faite bouillir. En présence de cette quantité plus abondante de tannin, l'amidon se transformait en une matière visqueuse, qui donnait après le refroidissement une pâte fortement adhérente au fond de la cuvette. Au moyen de ces essais je me suis persuadé que l'amidon cuit avec du tannin peut former, selon la quantité de tannin employé, une substance insoluble dans l'eau, tantôt friable jusqu'à un certain degré, tantôt visqueuse. Ayant obtenu des résultats pareils, je ne pouvais avoir aucun doute sur ce que le premier cas a lieu, quand on fait bouillir des pommes

de terre. Les recherches microscopiques sur les pommes de terre cuites, concernant leur aspect de même que le changement en présence de l'iode et spécialement le changement dans le ton du teint, confirmèrent à tous égards cette opinion.

Après avoir obtenu la preuve incontestable de ce que les tanins du suc des cellules empêchent la formation de l'empois pendant la cuisson de l'amidon, je me suis figuré tout de suite que la valeur alimentaire des pommes de terre doit dépendre surtout de la quantité de matières tanniques contenues dans leurs tissus. Les résultats des recherches exécutées à cet égard seront publiés dans un autre ouvrage. Ici il suffira de faire remarquer que mon idée était tout à fait juste. Je me suis persuadé d'un côté qu'il existe un rapport étroit entre la quantité de tanins dans les pommes de terre et la qualité de leur chair à l'état cuit et de l'autre, qu'on peut à sa volonté abréger ou prolonger la cuisson des pommes de terre et changer le degré de friabilité ou d'onctuosité de leur chair par l'introduction du bleu de méthylène qui précipite les corps tanniques ou par l'introduction du tannin. Dans le cas de la précipitation assez forte des tanins par le bleu de méthylène, les tablettes coupées du tubercule se présentaient après la cuisson comme un corps assez transparent, ayant un aspect gélatineux et rappelant l'empois épais, clarifié et glacé, pendant que les pommes de terre naturelles étaient assez friables après la cuisson. La désorganisation des grains d'amidon, comme je m'en suis persuadé au moyen des observations microscopiques, était beaucoup plus avancée dans la chair des pommes de terre qui avaient été traitées par le bleu de méthylène.

Après m'être convaincu que les matières tanniques contenues dans les cellules se précipitent sur l'amidon pendant la cuisson sous la pression ordinaire, je ne puis douter qu'un tannage pareil de l'amidon a lieu, quand on chauffe les pommes de terre sous une pression élevée dans des distilleries, et que les différences dans les quantités d'alcool qu'on obtient de la même quantité d'amidon, quand on fait distiller des variétés diverses de pommes de terre, dépendent de la quantité de tannin contenue dans les tubercules. Car l'amidon tanné, comme je l'ai démontré dans mes recherches sur les obstacles qui empêchent la découverte de la diastase dans les feuilles et les tiges, se transforme difficilement en sucre.

Les observations sur l'influence du tannin sur l'amidon de

pomme de terre m'autorisent aussi à en tirer la conclusion que l'utilité de la farine de blé pour la boulangerie est en rapport avec la quantité et la qualité des matières tanniques contenues dans les grains.

Nature et structure des grains d'amidon.

Tandis que parmi les chimistes, à ce qu'il paraît, plus d'adhérents compte l'opinion, que les grains d'amidon sont formés d'une combinaison chimique homogène, pour laquelle on a essayé même de donner des formules rationnelles; les botanistes qui connaissaient mieux l'amidon, comme objet des investigations microscopiques, étaient depuis longtemps persuadés qu'il y a dans les grains d'amidon au moins deux corps différents: un soluble dans l'eau, et l'autre non seulement insoluble, mais même très résistant à l'action des enzymes, comme de la diastase ou de la ptyaline, apparentée ou identique à la diastase. L'hétérogénéité des substances dans les grains d'amidon était admise déjà par Mohl en 1859 qui donna à la substance insoluble dans la salive le nom de „farinose“. Du même avis sur la nature de l'amidon était C. Naegeli¹⁾, qui appela „granulose“ la matière contenue à l'intérieur des grains et était persuadé que la cellulose formait leur couche superficielle. Selon l'opinion de cet auteur exprimée dans un de ses ouvrages, les grains d'amidon (et même les membranes des cellules) se composent d'un mélange intime de deux combinaisons isomères; cependant tandis qu'il est possible d'extraire l'une de ces combinaisons et de délivrer par cela l'autre, la ségrégation de la première substance par l'extraction de l'autre est impossible; par conséquent, on ne pourrait que faire toujours comparer le mélange de deux substances avec l'une d'elles. Mais quoique Naegeli et plusieurs auteurs postérieurs à lui ne doutassent pas de l'hétérogénéité des substances contenues dans l'amidon, ils croyaient que ces substances différentes étaient apparentées l'une à l'autre, comme des hydrates de carbone ayant la même constitution élémentaire. Quant à moi, quand j'avais eu l'occasion de reconnaître la manière dont se comporte l'amidon en présence des substances tanniques, j'étais sûr, que du moins dans l'amidon emmagasiné dans les cellules, et surtout dans la fécule

¹⁾ C. Naegeli. Über die chemische Zusammensetzung der Stärkekörner und Zellmembranen. Bot. Mit. T. I. S. 387.

extraite des tissus végétaux, les matières tanniques prennent part à la transformation des couches extérieures et donnent à ces couches des propriétés distinctes. Les observations suivantes sur l'influence des différents agents sur l'amidon, et surtout sur ses teints en présence de l'iode, m'ont persuadé que mon opinion était tout à fait juste.

1. Le teint des grains d'amidon en présence de l'iode. Dans chaque manuel de botanique ou de chimie on rencontre l'opinion, que l'iode teint les grains d'amidon en bleu. Cependant, laissant de côté le fait bien connu que les grains d'amidon de certaines plantes, comme p. ex. de *Chelidonium*, du platane, des Orchidées, du riz ou de *Sorgho* gélatineux, deviennent en présence de l'iode rouges, je ne me tromperai pas sans doute, en affirmant, que l'amidon teint en bleu pur ne se laisse observer au microscope qu'au moment où l'iode commence à pénétrer dans la substance des grains. Ce n'est qu'alors que le teint de l'amidon rappelle la solution bleue, qu'on obtient en ajoutant une quantité modérée d'iode à l'empois. Et à mesure que l'absorption de l'iode par les grains imbibés d'eau augmente, apparaît un ton différent; le teint devient d'abord bleu d'acier et ensuite de plus en plus violet, jusqu'à ce que les grains paraissent tout à fait noirs. On explique ordinairement ces changements de teint par l'absorption d'une quantité trop considérable d'iode. Quant à moi, je ne pouvais croire que les grains d'amidon ayant une dimension aussi petite pussent devenir tout à fait noirs et opaques après avoir absorbé l'iode dans une quantité bien petite en vérité, si le teint provoqué par l'action de l'iode, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'absorption, n'était en réalité autre que bleu. Or, ayant sur ce point un doute sérieux, j'ai essayé d'abord de me persuader, si tous ces changements de teint observés sous l'influence de l'iode n'étaient que la conséquence de ce que la substance intérieure de fécule se teignait en bleu et la couche superficielle en rouge. Dans ce but j'ai préparé un empois dilué, teint par l'iode en bleu, de même qu'une solution d'ainsi nommée amylo-dextrine, teinte en rouge cerise. Après avoir versé ma solution bleue dans une éprouvette étroite que j'ai placée dans la solution d'amylo-dextrine, contenue dans une éprouvette un peu plus large, j'ai eu l'occasion de constater qu'en changeant la concentration de ces solutions, on pouvait imiter tous ces tons qu'on observe sur les grains d'amidon intacts

traités par l'iode. A mesure que la concentration du liquide rouge extérieur augmentait, ce qui faisait qu'en même temps les rayons bleus sortant de la solution bleue intérieure étaient de plus en plus absorbés, apparaissait un ton de plus en plus violet et enfin la couleur des solutions devenait noire, car elles ne laissaient plus passer les rayons du soleil. Ce fait constaté définitivement, je tâchais de trouver ensuite la preuve de ce que la substance intérieure de fécule intacte se teint en présence de l'iode en bleu pur: ce que je suis parvenu à obtenir, en observant l'action de l'iode sur la fécule intacte d'une part et sur la fécule broyée d'autre part. La fécule intacte, placée sur une tablette en porcelaine, prenait un teint violet, tandis que la fécule broyée devenait bleue, sans aucune trace d'un ton violacé. L'observation au microscope démontra, comme il était à prévoir, que les grains broyés étaient couverts sur leur surface d'une substance bleu pur qui sortait des fentes formées par le broyage. Or, je ne pouvais douter que la pureté du teint bleu de l'amidon provenait de ce que la substance intérieure de grains n'était plus sous l'influence des couches extérieures qui acquièrent un teint différent en présence de l'iode.

Ce fait, mentionné déjà par d'autres auteurs, Arthur Meyer essaya d'expliquer, en admettant que l'amidon insoluble se transforme pendant le broyage, à cause de la température élevée, en empois. Cette explication cependant ne me paraît pas juste, car l'empois se forme de la fécule cuite à cause de ce que les grains absorbent une grande quantité d'eau et gonflent fortement, tandis que l'élévation de la température pendant le broyage le plus énergique ne peut conduire à la formation de l'empois sans l'accès de l'eau. Du reste si l'explication de Meyer était juste, le chauffage modéré de la fécule devrait produire le même effet que le broyage, ce qui n'a pas lieu ordinairement. Et même, si l'effet était le même, on devrait admettre que sur la surface des grains d'amidon chauffés trop fort les fentes se soient formées.

En ayant des soupçons, fondés sur des plusieurs observations, que le teint différent des couches superficielles de l'amidon est en rapport étroit avec la précipitation des corps tanniques sur les grains, j'ai essayé d'obtenir de la fécule, qui prit en présence de l'iode un teint plus bleu, en précipitant pendant l'extraction de la fécule les matières tanniques contenues dans les tissus par une solution de bleu de méthylène. A ce but j'ai mis en poudre les

morceaux découpés des mêmes tubercules avec une râpe plongée dans l'eau distillée et dans une solution de bleu de méthylène. Dans le dernier cas l'extraction de la fécule était plus facile: les grains se laissaient laver sans difficulté, se déposaient plus vite sur le fond de la cuvette et formaient un sédiment moins collant que les grains d'amidon râpé sous l'eau pure. Le teint de cette fécule-là était bleu à cause de l'absorption du bleu de méthylène. Traitée par l'iode, après la décoloration, cette fécule s'est teinte en bleu, tandis que la fécule extraite sous l'eau pure était violette. En présence d'une quantité d'iode plus grande la fécule de l'eau était devenue noire, tandis que sur les grains extraits à l'aide du bleu de méthylène on ne pouvait observer qu'un teint plus foncé.

2. La formation et la teinture de l'empois. Comme il est bien connu, l'amidon intact est insoluble dans l'eau froide, mais, quand il est broyé, une partie de sa substance se dissout visiblement, car l'empois filtré se teint en bleu par l'iode. Dans ces conditions cependant on n'obtient que des solutions très diluées, tandis qu'en faisant bouillir l'amidon on parvient à des solutions beaucoup plus concentrées qui se laissent filtrer et qui ne forment aucun dépôt après le refroidissement. Ce fait indique qu'une partie considérable de la matière contenue dans la fécule est soluble dans l'eau et, si les grains brouillés avec de l'eau froide sont presque tout à fait insolubles, il est évident, qu'un obstacle certain doit empêcher la dissolution de l'amidon et tous les moyens proposés pour obtenir l'amidon soluble paraissent n'agir qu'en faisant disparaître cet obstacle. Quant à l'influence de la cuisson qui facilite la dissolution de la matière soluble de l'amidon ou de l'ainsi nommée „granulose“ de Naegeli, on n'y peut trouver une autre explication qu'en admettant que les couches extérieures des grains insolubles dans l'eau froide se dissolvent ou du moins se ramollissent dans l'eau assez chaude. L'eau pénètre alors dans les grains et les désorganise, en formant de l'empois. Que les grains tout entiers ne se dissolvent pas, on doit le conclure du fait bien connu, que la fécule cuite pendant le temps le plus prolongé dans l'eau ne donne jamais une solution tout à fait limpide, mais un liquide qui contient des flocons qui se déposent au fond après un certain temps. Ces flocons observés au microscope se présentent comme des sacs étendus et sillonnés, vides du contenu qu'ils renfermaient auparavant. Quand on traite ces sacs par l'iode, leur nature distincte de-

vient encore plus évidente. En présence d'une quantité considérable d'eau, ils ont un teint nettement violet qui se distingue sur le fond bleu pur du liquide. Quand cependant une telle préparation se dessèche, les sacs deviennent de plus en plus rouges et enfin ils sont teints en rouge pur, tandis que la matière soluble qui les entoure conserve son teint primitif bleu. On trouve cependant souvent sur la préparation sèche des membranes très délicates, teintées en bleu pur, sans doute à cause de l'absorption d'une quantité moindre d'iode. Quand on fait pénétrer l'iode d'un côté, on voit des sacs bleus sur le côté opposé où la quantité d'iode est sûrement moins considérable. Ici évidemment l'iode ne suffit pas pour teindre la matière qui prend un teint différent et fait apparaître les restes de la matière contenue dans les sacs qui se teint en bleu.

3. *Température à laquelle l'empois se forme.* L'amidon bouilli dans l'eau se transforme en empois, mais selon l'origine de la fécule la température nécessaire pour faire gonfler les grains, de même que pour les désorganiser totalement, est très différente. L'amidon de seigle forme, par exemple, l'empois à 50° — 55° C, celui de riz à $58^{\circ}7$ — $61^{\circ}3$ C, celui de froment à $62^{\circ}5$ — $68^{\circ}7$ C, de pomme de terre à $58^{\circ}7$ — $62^{\circ}5$ C, de sarrasin à $68^{\circ}7$ — $71^{\circ}2$ C, et celui de gland de chêne à $77^{\circ}5$ — $87^{\circ}5$ C. Il serait bien difficile d'expliquer ces différences de la température, en admettant comme chose absolument sûre, que l'amidon est composé d'une substance homogène. Il faudrait alors avoir recours à une hypothèse d'une différente agrégation moléculaire, qui n'est soutenue par aucune preuve incontestable. Et cependant, en attribuant une part aux matières tanniques dans la formation des couches superficielles, nous sommes en état de justifier les différentes températures nécessaires pour faire gonfler les diverses sortes d'amidon par la différente quantité et peut-être aussi par la différente qualité de substances tanniques qui se déposent sur la surface des grains. La haute température indispensable pour faire gonfler l'amidon de gland de chêne paraît aussi indiquer que ma supposition est bien vraisemblable. Et il faut encore y ajouter qu'aux différentes températures de gonflement s'associent les propriétés distinctes de l'empois que l'on obtient de l'amidon provenant des différentes plantes. On sait que les empois diffèrent avant tout par la force d'empesage, de même que par leur stabilité et leur odeur.

4. *Gonflement de l'amidon sous l'influence des*

sels et des lessives. Les grains d'amidon insolubles dans l'eau pure se dissolvent facilement, comme cela a été constaté dans plusieurs observations, dans des solutions de substances diverses qui excitent le gonflement. Au rang de substances douées de cette propriété appartiennent les hydroxydes alcalins, les chlorures de calcium, de magnésium et de zinc, l'iode ou le bromure de potassium et beaucoup d'autres. Comme il me paraît, on n'a pas expliqué jusqu'à présent le mode d'action de tous ces agents, quoiqu'on dût s'étonner du fait que pour faire gonfler l'amidon à froid, c'est-à-dire pour faire apparaître un phénomène lié à l'absorption d'une grande quantité d'eau, on doit avoir recours à l'aide de corps chimiques dont la propriété d'absorber l'eau énergiquement est notoire. En réfléchissant sur le mode d'action des substances excitant le gonflement, je suis parvenu à la conviction que la substance intérieure des grains doit être douée précisément de la propriété d'attirer énergiquement l'eau et que c'est cette substance qui gonfle en contact avec l'eau et se dissout, tandis que les couches extérieures, insolubles dans l'eau froide, empêchent la pénétration de l'eau à l'intérieur des grains et par ce moyen ne les laissent pas gonfler et se dissoudre. En ce cas l'influence des agents chimiques favorisant le gonflement s'expliquerait par la dissolution des couches superficielles de l'amidon.

Pour prouver la vérité de mon hypothèse, j'ai étudié les changements subis par l'amidon dans des solutions concentrées de chlorure de calcium ou d'hydrate de soude. Dans ces recherches je me suis appuyé sur le principe qu'en cas de la concentration assez élevée les membranes extérieures, si elles existaient, devraient se dissoudre, et la substance intérieure dont la force d'attraction pour l'eau serait moindre ne pourrait gonfler ou augmenterait insensiblement de volume, en même temps les grains dépourvus de leur couche extérieure devraient devenir sous l'influence de l'iode bleu pur, sans ce ton violacé ordinaire, avant qu'ils fussent complètement décolorés.

L'expérience avec le chlorure de chaux fut couronnée d'un résultat prévu: la fécule traitée par l'iode, observée au microscope, avait un teint violet bleuâtre, et il n'y avait point des grains bleu pur. Après avoir constaté ce teint, j'ai placé tout près de la lamelle recouvrant la préparation un petit morceau de chlorure de calcium sec que j'ai mouillé avec une très petite quantité d'eau. Le

chlorure de calcium, en se dissolvant, pénétrait sous la lamelle et y formait une solution dont la concentration allait en diminuant depuis le morceau fondant jusqu'au bord opposé de la préparation. Après un certain laps de temps j'ai pu constater l'aspect suivant:

a) Une petite quantité des grains plus minces, intacts, conserva leur teint violet primitif.

b) Une quantité considérable des grains non gonflés se décolora entièrement.

c) Plusieurs grains présentaient sur leurs bords des crevasses tranchées avec des bandes radiales droites ou en zigzag; leur intérieur désorganisé avait un teint bleu pur qui s'éclaircissait durant l'observation. Les couches extérieures fendues devenaient de plus en plus larges, sans couleur, et l'intérieur après un certain temps avait un teint violet clair.

d) Une quantité considérable de grains se gonfla, subit une désorganisation avancée et se décolora d'une manière différente. Sur les grains qui se trouvaient loin du lieu où le chlorure de calcium pénétrait sous la lamelle les couches superficielles se dissolvaient également sur toute la surface et le teint violet de la substance intérieure devenait bleu. Ces grains gonflaient vite, augmentaient de volume et devenaient de plus en plus bleu clair, mais conservaient longtemps ce teint. Sur une autre place j'ai trouvé les grains fendus aux bords, teints en violet clair, conservant pendant longtemps les contours distincts. Cependant d'une manière la plus caractéristique se comportaient les grains tombant subitement à cause d'un mouvement imprimé à la lamelle dans la solution concentrée de chlorure de calcium. Alors, devant mes yeux, d'abord d'un côté et ensuite de l'autre commençait d'en sortir une substance bleue pure, tandis qu'au milieu des grains on voyait encore pendant un certain temps le teint violet, très distinct et foncé, sans aucun doute à cause de ce que la substance intérieure devenue moins compacte après le gonflement, absorbait plus faiblement les rayons du spectre solaire donnant aux grains intacts le ton violet.

Après une demi-heure j'ai trouvé sur ma préparation, du côté où la concentration de chlorure de calcium était plus faible, principalement les grains décolorés, gonflés. Du côté opposé on voyait encore des grains gonflés et désorganisés, mais teints légèrement en bleu. Il y avait parmi ces grains quelques-uns peu augmentés de volume avec la structure stratifiée nette ou avec un teint violacé.

Enfin j'ai trouvé encore deux petits grains intacts, teints à leurs bords en violet foncé, qui crevèrent sous l'influence d'un léger mouvement: alors de leurs deux côtés opposés s'écoula une substance bleue; le milieu conserva quelque temps le teint violet foncé qui passa ensuite en violet clair et enfin tout se transforma en une masse désorganisée teinte en bleu.

Les observations ci-dessus décrites m'ont persuadé, que mon explication du mode d'action des moyens qui provoquent le gonflement était juste, et en même temps que dans les grains d'amidon une sorte d'écorce empêche le gonflement dans l'eau pure. A la même conclusion m'ont amené les observations sur les changements subis par l'amidon en contact avec l'hydrate de soude ou de potasse en solution concentrée. Après avoir mis un peu de fécule dans une goutte d'une lessive pareille, j'ai pu constater que beaucoup de grains conservaient assez longtemps leur forme, leurs dimensions et leur stratification. Quelques uns augmentaient faiblement de volume, formant au milieu un trou qui s'élargissait devant les yeux. Les autres grains formaient sur un bout un petit bouton qui grossissait; c'était évidemment à cause de la dissolution de l'écorce sur un point seulement. Après un certain laps de temps on voyait dans la substance des grains pareils les membranes extérieures non dissoutes entièrement.

5. Décomposition de l'amidon par la diastase. Comme on a constaté dans plusieurs observations, les grains d'amidon extraits des tissus, de même que soumis à la dissolution dans les organes de réserve des semences ou des tubercules pendant la germination, sont assez inaltérables en présence de la diastase. Baranetzky¹⁾ fait mentionner, par exemple, que les grains d'amidon de pomme de terre ou de riz tenus dans une solution de diastase restent des jours entiers presque tout à fait inaltérés et seulement certains grains sont déjà corrodés dans la première journée; cet auteur admet aussi que les couches internes se dissolvent beaucoup plus facilement que les couches superficielles. Selon Baranetzky la dissolution devrait commencer chez certaines plantes (comme par exemple, chez le haricot) à l'intérieur et avancer vers la surface et chez certaines autres (p. ex chez les pommes de terre, le froment, le

¹⁾ Prof. Dr. J. Baranetzky. Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen. Leipsick 1878. p. 51 et s.

chataignier, le sarrasin) la décomposition devrait partir de la périphérie et s'étendre par des canaux, soit radiaux, soit concentriques. Les recherches de Krabbe¹⁾ plus détaillées ont prouvé aussi, que l'action de la diastase sur l'amidon n'est nullement rapide et prompte, comme on pourrait le croire vu l'énergie bien connue de l'action de l'enzyme à une température assez élevée sur l'empois. Comme on peut le voir nettement sur les dessins nombreux de Krabbe, l'enzyme diastasique ne dissout pas précisément l'amidon, mais ronge les grains, en les trouant avec des canaux qui se forment çà et là sur la périphérie. Krabbe n'a pu même jamais observer, que la diastase puisse, comme Baranetzky le croyait, pénétrer jusqu'à l'intérieur et y commencer son action dissolvante. Au contraire, on pouvait toujours voir des canaux bien limités, commençant tout d'abord sur la périphérie et se prolongeant vers le centre, tandis que la substance en dehors des canaux restait intacte, comme l'indiquait le teint bleu en présence de l'iode.

Le mode de la résorption de l'amidon sous l'influence de la diastase, de même que l'inaltérabilité énorme des certains grains en présence de cette enzyme sont tout à fait inexplicables, si nous supposons qu'ils soient composés dans toute leur masse d'une substance chimiquement homogène. Nous chercherions aussi en vain l'explication suffisante de ces phénomènes dans la théorie, acceptée par plusieurs auteurs, de la différente densité des couches. En se servant même de cette théorie, il serait bien difficile, p. ex., d'expliquer pourquoi l'action de l'enzyme commencerait sur certains points de la périphérie et non sur toute la surface. Et toutes les observations citées plus haut deviennent tout de suite claires, si nous admettons que les grains de fécule sont couverts à la surface d'une couche difficilement décomposable par la diastase ou tout à fait inaltérable (comme par ex., chez les grains extraits des cellules). En ce cas il suffit d'admettre pour expliquer les corrosions connues l'existence sur la périphérie des points moins forts ou des fentes invisibles, par où l'enzyme pénètre et commence à trouser les canaux constatés dans des observations microscopiques. D'accord complet avec cette hypothèse serait l'opinion de Krabbe que l'ouver-

¹⁾ J. Krabbe. Untersuchungen über das Diastaseferment unter spezieller Berücksichtigung seiner Wirkung auf Stärkekörner innerhalb der Pflanze. Pringsheim's Jahrbücher. S. 21, 1890, p. 520.

ture extérieure, par laquelle la diastase pénètre, est très petite au commencement et ne s'élargit ensuite qu'après l'agrandissement de la cavité interne de grains, comme aussi l'observation que l'enzyme agit sur les brins d'amidon qui se forment après la division des grains troués par des canaux nombreux toujours du côté qui voisinait dans le grain non fendu avec un canal et jamais du côté de la surface. En admettant une différente nature chimique de la couche extérieure, on peut aussi expliquer facilement les différences observées dans les recherches microscopiques dans le mode d'action de l'enzyme sur la fécule dans les organes se réveillant pour la vie nouvelle et sur la fécule extraite de tissus par ce que les couches périphériques de l'amidon subissent pendant l'extraction un changement chimique à cause du contact avec le suc cellulaire s'écoulant des tissus déchirés. Et la nature chimique des corps prenant part à ce changement est indiquée très nettement par le fait indéniable, que l'amidon tanné s'oppose à l'action de la diastase.

Toutes ces circonstances qui parlent décisivement au moins en faveur de l'hypothèse de Naegeli, admettant que l'amidon serait constitué par de la granulose et de la cellulose, Krabbe n'a pas pris en considération et exprime l'opinion, que les grains de fécule sont composés de substance homogène. Et le fait même que l'enzyme n'entre que sur certains points de la périphérie ne se laisse, selon Krabbe, expliquer par des différences dans la structure, car ni la faculté de réfracter la lumière, ni les changements subis par les grains sous l'influence des substances excitant leur gonflement n'indiquent l'existence des endroits qui pourraient, à cause de leur différente structure, présenter à l'action de la diastase une résistance moindre. Cette opinion de Krabbe n'est pas cependant juste, car l'observation de la fécule qui se gonfle indique nettement l'existence des différences certaines dans la structure de la couche extérieure. Il suffit de rappeler que les grains qui gonflent n'augmentent pas régulièrement de volume, mais qu'ils ont des formes très irrégulières, telles qu'aurait un sac formé d'une membrane ayant une élasticité différente sur certains points et gonflé de dedans. L'aspect de l'amidon traité par les solutions concentrées d'hydrates alcalins ou de chlorure de calcium (l'écoulement de la substance gonflée çà et là) indique aussi une différente résistance de la couche extérieure. Et du reste, si aucun phénomène même ne trahissait certaines différences dans la structure de la couche périphérique,

cela ne pourrait éliminer l'existence d'une différence sensible pour l'enzyme agissant faiblement qui n'existerait pas pour les moyens ayant une action beaucoup plus énergique.

6. Division de l'amidon en grains libres. L'amidon mouillé d'eau se réunit en grumeaux à cause de ce que les grains humides sont visqueux à la surface et, desséché ensuite, il forme de nouveau des grains libres, se détachant et conservant leur structure propre. Ce fait prouve que les grains d'amidon ne sont pas constitués par une substance homogène, mais qu'ils possèdent une couche différente sur la périphérie. S'il était autrement, on pourrait espérer que la fécule humectée et pétrie forme après s'être desséchée des morceaux irréguliers, comme cela a lieu quand un empois épais se dessèche. Et quand cela n'arrive pas, la substance périphérique, visqueuse, quand elle est humide, devient évidemment friable en se desséchant, en tout cas plus friable que la substance intérieure. Cette supposition est d'accord avec l'observation ancienne de Mohl que les squelettes qui restent après la macération de la fécule dans la salive sont très friables. Digne d'être mentionné est aussi le fait qu'on obtient après l'évaporation de l'empois dilué avec une petite quantité de solution de tannin à 1 p. 100 un résidu corné, dur, qui se laisse raboter et est insoluble dans l'alcool. Et les grains de fécule mouillés d'alcool sont secs au toucher et délayés dans l'alcool forment un dépôt sec qui ne s'agglutine pas. Il y a donc évidemment sur la périphérie une matière qui se ramollit dans l'eau, mais qui est tout à fait insoluble dans l'alcool. La nature vraie de cette substance paraît entre autres être trahie par le fait, que la solution de tannin desséchée forme une masse friable, qui se fend en lames minces et produit le bruit caractéristique qui se fait entendre quand on verse l'amidon sec.

7. Ecrasement de l'amidon. Quand on observe dans l'eau au microscope l'amidon frotté fortement à sec et teint par l'iode, on voit une substance bleu pur s'écouler des grains fendus. Un aspect tout à fait autre présente cependant la fécule intacte, fendue sous l'eau par la pression de l'objectif sur la lamelle couvre-objet. En faisant monter le tube du microscope promptement en haut, on peut apercevoir une compression évidente, rapide de la masse fendue. Les brins d'amidon conservent alors les contours aigus, ils gonflent un peu, forment, quand ils sont un peu plus grands, des petits boutons, la stratification disparaît, mais les grains ne se

dissolvent pas. Comme je crois, la différence qui se laisse constater, quand on fend l'amidon sec et l'amidon mouillé ne peut être expliquée que par ce que les couches superficielles des grains en contact avec l'eau deviennent élastiques et même dans les grains fendus conservent leur continuité et empêchent les brins formés de la substance intérieure de se réunir et en même temps ne laissent pas l'eau pénétrer à l'intérieur, de même que dans la fécule intacte, en rendant le gonflement impossible. Il est aussi bien probable que la matière collante qui recouvre les grains pénètre dans les fentes, y entoure les brins et les unit. Quand l'amidon est teint par l'iode en bleu, on ne voit sur les grains fendus aucune différence dans le teint, tout au plus un teint bleu grisâtre se laisse voir là où les brins reposent dans une couche plus épaisse et un ton violacé sur les endroits où ceux-là sont plus clairsemés. Quelquefois si un grain d'amidon, teint en bleu, se fend de sorte que les fentes bien distinctes apparaissent, on peut observer le teint rouge de ces fentes sur le fond bleu. Ce teint différent paraît indiquer l'absence entre les brins de la substance qui prend un teint bleu; grâce à cela les couches que l'iode teint en rouge peuvent trahir leur présence, non seulement par la propriété de produire le ton violacé, mais aussi par leur teint propre en présence de l'iode. De la même manière on peut aussi, comme il me paraît, expliquer l'observation faite encore par Sachs ¹⁾ que les endroits corrodés dans les grains d'amidon par la diastase ont un teint rouge cuivré dans une faible solution aqueuse d'iode, tandis que le reste de la substance a un teint bleu. Il est vrai que ni Baranetzky, ni Krabbe n'ont pas aperçu cette différence de teint, mais cela a pu bien arriver, probablement à cause de ce que la quantité d'iode employée était insuffisante. Selon Krabbe ²⁾ le teint bleu en présence de l'iode ne se répand que jusqu'aux bords des canaux et les canaux mêmes sont incolores. Comme cependant les canaux observés au microscope dans des grains corrodés sont, non seulement de deux côtés, mais aussi d'en bas et d'en haut entourés de la substance amyloïde, car autrement ils ne seraient pas des canaux, on ne pourrait expliquer autrement le manque de teint constaté au microscope que par ce que les couches que l'iode teint en rouge n'ont pu être colorées à

¹⁾ Sachs, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. 2 éd., p. 337.

²⁾ Krabbe, l. c. p. 528.

cause de ce que la quantité d'iode était insuffisante, et la couche mince d'amidon (de granulose) entourant les canaux d'en haut et d'en bas, teinte très faiblement en bleu, pouvait paraître sans couleur dans les rayons d'une lumière forte. L'absorption de l'iode dans les canaux rongés par la diastase, sans qu'ils se teignent, et le dépouillement par conséquent de l'iode de la substance se colorant en bleu n'est éliminé non plus. Du reste pour expliquer les contradictions dans les observations des différents auteurs on peut aussi se servir du fait que l'iode a une tendance de teindre en présence de l'eau, en premier lieu, l'amidon en bleu et que toutes les autres couleurs apparaissent plutôt, quand les grains perdent l'eau. Or, le ton du teint visible pouvait aussi dépendre du degré de l'humidité.

Sur les causes de la coloration de l'amidon en présence de l'iode.

On admet généralement que le teint bleu en présence de l'iode est caractéristique pour l'amidon, considéré comme un hydrate de carbone homogène, et on explique tous les changements du teint qui apparaissent sous l'influence de l'enzyme ou des acides par ce que l'hydrate de carbone, doué de la propriété de se teindre en bleu, forme, avant sa transformation définitive en sucre, successivement de différentes ainsi nommées dextrines que l'iode teint en rouge, en brun, en jaune ou ne les teint point du tout. Quand j'ai eu l'occasion d'apprendre dans mes recherches les changements de teint de l'amidon et de l'empois provoqués par la présence du tannin, et surtout quand il m'a paru très probable que l'existence admise d'une couche sur la périphérie des grains ayant un teint rouge en présence de l'iode reste en rapport causal avec la précipitation des tannins, la confiance dans l'explication, considérée généralement comme axiome scientifique, que les enzymes et les acides transforment l'amidon en divers hydrates de carbone, qui se teignent différemment par l'iode, dut être ébranlée sérieusement et cela d'autant plus, quand de même dans mes observations personnelles que dans la littérature j'ai pu en rassembler des preuves que la faculté de prendre les teints différents sous l'influence de l'iode est une propriété propre à l'amidon intact. Les recherches sur l'action de l'iode tant sur l'empois, que sur l'amidon en donnent des preuves évidentes et décisives.

Dans un empois épais traité par l'iode se teint en bleu en pre-

mier lieu la substance désorganisée qui se dissout, tandis que les parties insolubles ayant l'aspect des sacs vidés se teignent difficilement et prennent ordinairement un teint nettement violet. Quand l'empois se dessèche, on voit d'abord le changement de teint sur ces parties violettes: la couleur rouge cerise y apparaît et le ton rougeâtre, comme il a été déjà mentionné, devient de plus en plus net; on voit aussi la couleur rouge cuivré, orange, brune et jaune et l'intensité de ces teints dépend de la quantité d'iode ajoutée à l'empois. Les mêmes tons ont une prépondérance évidente sur le teint bleu, quand on traite l'empois assez frais par une solution alcoolique d'iode. Et les tons de ces teints différents sont identiques avec les teints qui se laissent voir quand on continue d'observer à l'aide de l'iode les changements subis par l'empois sous l'influence de la diastase. On peut affirmer généralement que les parties plus solubles ont une tendance à se teindre en bleu en présence d'une quantité modérée d'iode, tandis que les parties visqueuses, moins solubles, ne prennent un teint rouge, brun ou jaune qu'en présence d'un certain excès d'iode et conservent leur teint en absence de l'eau.

Pour pouvoir observer ces teints différents on n'a pas besoin d'avoir recours à la préparation de l'empois, car les mêmes teints apparaissent sur les grains intacts tout aussi nettement, quand on les traite par l'iode dans certaines conditions ou quand ils se dessèchent après l'absorption de l'iode. Si nous observons au microscope la fécule teinte par l'iode en bleu, quand elle se dessèche, nous verrons qu'à mesure que l'eau s'évapore le teint bleu devient violacé, ensuite brun violet et sur quelques grains brun rouge. Et l'amidon intact, teint en noir par l'iode, devient après un certain laps de temps nettement rouge et conserve ce teint assez longtemps.

La présence dans l'amidon intact des substances ayant un teint autre que bleu en présence de l'iode est démontrée précisément par les recherches de Naegeli¹⁾ sur l'influence de l'iode en présence de l'iodure de magnésium, d'ammonium et de potassium. Naegeli délayait, par ex., dans une goutte d'eau le carbonate de magnésium, y ajoutait une petite quantité de fécule et mettait dedans quelques brins d'iode. L'observation au microscope d'une préparation pareille a prouvé que le teint des grains était différent selon leur distance de l'iode. Les grains les plus voisins avaient un teint jaune et.

¹⁾ l. c. II partie, p. 296.

quand l'iode agissait énergiquement, jaune brun, les plus éloignés avaient un teint jaune d'or et rouge de feu et quand l'absorption de l'iode était plus intense un teint brun et brun rouge, ensuite suivaient les grains rouge pur, violets et enfin bleus. Quand la préparation se desséchait le teint restait presque le même dans les régions différentes, le bleu devenait seulement violacé, le violet — rougeâtre et le rouge — jaunâtre. Et sous l'influence de l'eau les grains jaunes devenaient orangés, ensuite rouges et violets et enfin bleus; ce dernier teint apparaissait définitivement sur tous les grains. Quand la fécule perdait l'eau de nouveau, on voyait les mêmes changements de teint mais dans l'ordre inverse. On a l'occasion de poursuivre les changements analogues, comme Naegeli l'a observé déjà, quand on chauffe ou lave à l'alcool la fécule teinte en bleu. Alors les grains avant leur décoloration deviennent violets, rouges, brun rouge, enfin orange, brun jaune et jaunes. Quand on y ajoute de l'eau le teint bleu revient toujours et disparaît avec le dessèchement, cédant place à des autres teints qui se conservent longtemps à la température ordinaire. Comme il est possible de provoquer ces changements de teint sur les mêmes grains à volonté plusieurs fois, on peut éliminer tout d'abord la supposition que la présence des iodures, le chauffage ou l'alcool produisent dans l'amidon les changements chimiques analogues ou identiques avec les changements subis sous l'action des enzymes ou des acides. Naegeli affirmait donc justement que la fécule change le teint produit par l'iode en état humide de bleu en violet et en cas d'une perte d'eau plus considérable de bleu par rouge en jaune sans subir aucun changement chimique et physique. Mais il est difficile d'accepter l'explication de Naegeli que l'iode forme avec la fécule des combinaisons non seulement bleues, mais aussi violettes, orange et jaunes à cause d'un certain changement dans sa position vis-à-vis des petites particules au moment de sa sortie des grains ou en cas de la présence dans les grains de certains sels, comme par exemple de l'iodure de magnésium. Car les phénomènes ci-dessus mentionnés se laissent expliquer d'une manière beaucoup plus simple, comme j'en étais déjà persuadé il y a une quinzaine d'années, en admettant que l'amidon n'est pas une substance homogène, mais qu'il contient des corps différents, teints par l'iode différemment, et que particulièrement les couches périphériques se distinguent à cet égard de la substance intérieure. La différence dans la manière de se compor-

ter en présence de l'iode consisterait alors dans ce que les couches intérieures se teindraient facilement dans des solutions faibles d'iode, tandis que le teint des couches superficielles n'apparaîtrait que sous l'influence d'une solution plus concentrée. La coloration de la substance intérieure ne pourrait en même temps avoir lieu que lorsque l'iode en dissolution pourrait y pénétrer et lorsque le dissolvant n'aurait pas avec l'iode plus d'affinité que les corps contenus dans la substance intérieure.

Si nous acceptons cette hypothèse, nous pouvons facilement expliquer, pourquoi un teint différent se laisse observer selon le degré de concentration de la solution iodique. Les grains qui se trouvent dans une solution concentrée d'iodure de magnésium, se teignent en jaune, en brun ou en rouge à cause de ce que dans ces conditions ne peuvent se teindre que les couches, par ex., superficielles, tandis que l'apparition du teint bleu de la substance intérieure est tout à fait impossible ou très limitée. Une certaine concentration fait paraître le teint violet témoignant que la coloration de la substance intérieure est encore modifiée par le teint de l'écorce. Enfin, le teint bleu, plus ou moins pur, est visible, lorsque les substances prêtes à se teindre autrement ne sont point teintées ou lorsque leur coloration n'est que très faible.

Pendant le dessèchement l'iode évaporé s'arrête dans la couche extérieure ou, en général, dans les parties qui se distinguent par une coloration différente à l'état faiblement humide ou sec des grains et le teint devient alors violacé, rouge ou jaune. Quand on traite ensuite par de l'eau les grains teints différemment, le teint bleu apparaît exclusivement, à cause de ce que l'iode peut pénétrer facilement de la solution aqueuse à l'intérieur des grains et l'écorce cède son iode à la substance intérieure. Quand l'amidon se dessèche de nouveau, les teints divers apparaissent, car l'iode revient à l'écorce et produit un ton différent selon la quantité absorbée. Naturellement, les mêmes changements dans la coloration en présence de l'iode doivent avoir lieu, quand les corps qui se teignent différemment et difficilement se trouvent non seulement dans l'écorce, mais aussi à l'intérieur des grains. Il y faut mentionner encore que l'état incolore de la substance intérieure, admis dans mon explication, n'est pas contraire aux faits connus, mais y trouve même l'appui. On peut, par exemple, constater facilement que la fécule ne prend aucun teint dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Nous

rencontrons une mention très juste concernant ce fait dans une publication de Naegeli. Selon toute probabilité l'iodure y agit par l'attraction de l'eau de même que l'alcool qui décolore l'amidon teint en bleu.

Une confirmation réelle de l'opinion exprimée ci-dessus se trouve aussi dans le fait qu'on voit, en suivant à l'aide de l'iode les stades progressifs de transformation de l'amidon en sucre sous l'influence de la diastase de même que des acides, dans le liquide les mêmes teints qu'on voit apparaître dans certaines conditions en présence de l'iode sur les grains intacts. Ce sont les couleurs principales: bleue, rouge et jaune et les combinaisons diverses de ces trois teints, comme le violet, le rouge cuivré, le brun violet, le brun rouge, le brun jaune et le vert. Outre cela, la justesse de mon hypothèse est démontrée aussi par l'observation faite il y a quinze ans sur la manière de se comporter du tannin en présence de l'iode. Je trouve sur ce point une note suivante, dans mon journal des travaux de laboratoire pour l'année 1892:

Un brin d'iode placé dans une solution concentrée de tannin se dissout d'abord rapidement et se répand dans toute la goutte, surtout quand on fait remuer le liquide. Quand l'alcool commence à se dessécher, on voit apparaître, au lieu d'une masse homogène, au microscope une substance granuleuse avec des teints différents luisant d'une façon splendide, on voit des endroits jaune d'or, rouge orangé, bruns, rouge de feu, rouge cerise avec des tons différents. Ça et là on aperçoit des teints mixtes à cause de ce que certains groupes de granules ont un teint différant du ton du fond, par ex. des granules rouges ou rouge cerise sur le fond jaune d'or avec des traits bleus. Dans un autre endroit les petits agrégats polychromes forment comme une sorte de tissu brillant. Quelques taches violet foncé paraissent marquer les restes insolubles de l'iode. Parmi les couleurs apparaît le jaune mélangé du vert; sur un côté on voit des aiguilles minces, rosâtres sur le fond couleur de paille; par-ci par-là des grumeaux rouge de feu, jaunes ou orangés. Sur une autre place, on voit un dessin rayé, des taches orangées entourées de raies, tour à tour dorées et jaune vert d'un teint moins distinct. Il y a des groupes rouge cerise foncé limités par des raies plus claires. Au troisième jour toutes les couleurs étaient encore bien conservées; le teint rouge paraissait seulement être moins vif.

La forte réfraction de la lumière, observée dans ce cas, dut être

attribué au tannin employé et non pas à l'iode, car une goutte d'une solution de tannin observée au microscope sans lamelle formait en se desséchant une tache avec un bord luisant rose et dans cette tache apparaissaient les agrégats teints principalement en vert clair phosphorescent. En faisant mentionner ce fait, je dois cependant y ajouter, que le tannin très pur que j'ai eu dernièrement dans mon laboratoire (de Merck, pro analysi) n'a jamais fourni une préparation pareille à celles que j'obtenais avec du tannin impur quinze ans auparavant. Le tannin dépuré, présentait selon sa concentration, après s'être desséché, tantôt une masse homogène, transparente, tantôt avec des granulations ou avec des agrégats différents, qui ne luisaient en présence de l'iode que d'un teint jaune ou jaune brunâtre. La différence observée dans la façon dont se comportaient le tannin bien dépuré et le tannin moins pur indique cependant aussi, comme je crois, que le polychromisme du tannin impur en présence de l'iode n'est pas un phénomène purement physique causé par la dispersion des rayons du soleil, mais que mon tannin contenait certaines substances teintes différemment par l'iode. Il faut dire encore qu'en observant les bords roses dans une goutte de tannin desséchée j'ai dû me rappeler tout de suite une mention trouvée dans la publication de Krabbe ¹⁾, que les petites taches roses, luisantes, visibles sur la surface des grains, qui se dissolvent sous l'influence de la diastase, sont en vérité des ouvertures des canaux s'enfonçant de la périphérie vers le centre des grains. Ce teint rose des canaux était déjà observé auparavant par Wigand ²⁾.

Essais de décomposition de l'amidon.

Après m'être persuadé au moyen des investigations entreprises dans des directions différentes que les grains d'amidon doivent contenir, du moins dans l'écorce, les matières tanniques, j'ai essayé déjà en 1892 de les extraire de la masse entière des grains.

Dans une épreuve exécutée dans ce temps-là j'ai préparé l'empois d'une concentration à peu près de 1 p. 100, après avoir versé sur 10 grammes de fécule de pomme de terre délayée dans une petite quantité d'eau environ un litre d'eau à la température de 70° C.

¹⁾ Krabbe l. c. p. 524.

²⁾ A. Wigand, Das Protoplasma als Fermentorganismus. Forsch. aus dem botan. Garten zu Marburg. S. 116.

Au bout de quelques heures j'ai fait filtrer d'abord le liquide limpide qui s'est séparé au-dessus et ensuite j'ai filtré séparément le liquide trouble qui était au fond. Une partie de dépôt composé comme toujours de couches insolubles sous la forme des sacs bien distincts encore, resté dans le verre, a été traitée par l'hydrate de potasse. Le sédiment se dissolvait facilement, surtout quand on le chauffait. Une petite quantité de cette solution, acidifiée par l'acide chlorhydrique, a été agitée dans une éprouvette avec de l'éther éthylique. L'éther séparé au-dessus, traité par une goutte de chlorure de fer, prenait un teint verdâtre et, évaporé sur une soucoupe en verre, laissait un résidu visqueux qui donnait au microscope l'aspect caractéristique que je pouvais observer toujours, quand j'ai fait dessécher les liquides contenant de corps tanniques. La solution traitée par l'éther éthylique fut ensuite agitée avec de l'éther acétique. Ce dernier dissolvant ayant été évaporé, on a trouvé une petite quantité d'un liquide ayant une odeur aiguë, et, quand tout s'est desséché, j'ai trouvé le lendemain un dépôt avec des agrégats caractéristiques, granuleux et luisants, qui absorbaient avidement les substances colorantes de goudron et se teignaient par exemple par le bleu de méthylène en bleu et par le violet d'aniline de Hanstein en violet cerise.

Le filtrat limpide séparé de l'empois fut aussi l'objet des recherches. Une goutte de résidu d'une vingtaine de cent. cubes resté après l'évaporation teinte par l'iode en bleu, humectée d'eau et desséchée laissa sur un verre une tache bleue avec un centre jaune très distinct. Cette observation prouvait que l'empois contenait en réalité des corps qui prenaient un teint différent en présence de l'iode, qui se sont séparés pendant le desséchement. Le reste du liquide épais, évaporé, se transforma en 24 heures en une masse gélatineuse, blanchâtre, que l'iode en présence de l'alcool ne teignait que difficilement; après avoir ajouté une quantité d'iode plus considérable, j'ai pu observer au microscope les agrégats teints en rouge cerise ou en jaune; le teint noir, malgré une grande quantité d'iode, n'a apparu presque point du tout. Une goutte d'eau changeait rapidement en bleu tout ce qui était rouge cerise, tandis que les agrégats jaunes conservèrent leur couleur. Les taches noires apparurent aussi sur des petits groupes, et sur les agrégats plus grands le noir prévalait partout, seulement au centre de ces agrégats reluisait le teint violet et sur la périphérie le teint bleu. Une

quantité d'eau plus grande ayant été ajoutée, les agrégats violets disparurent, les jaunes conservèrent leur teint et les taches noires s'agrandirent.

Or, les recherches, sur les parties insolubles de l'amidon de même que sur les solubles, indiquaient la présence des corps prenant un autre teint avec l'iode et rendaient justes mes hypothèses. Une preuve nouvelle de leur probabilité m'a été livrée par un changement imprévu, observé dans l'empois pendant sa conservation. Dans cet empois se sont précipitées bien vite les parties insolubles au fond, et au-dessus s'est séparé, comme d'ordinaire, un liquide tout à fait limpide, qui s'est troublé dans deux jours, à cause d'un sédiment abondant blanc. Ce sédiment ayant été observé au microscope on pouvait croire au premier coup d'oeil qu'il y avait dans le liquide trouble une quantité énorme de bactéries. Les petits granules étaient cependant immobiles; traités par l'iode ils se teignaient principalement en violet, mais il n'y manquaient pas aussi les granules jaunes ou bruns; quand l'eau s'était évaporée le bleu passa au brun. Quand le liquide trouble fut chauffé, il est devenu presque limpide, n'ayant conservé qu'une faible opalescence, et versé dans l'alcool il y forma un sédiment abondant, floconneux. Avant le chauffage l'iode teignait le liquide en violet et après le chauffage en bleu. La présence dans l'empois des corps ayant la propriété de se teindre différemment sous l'influence de l'iode y était aussi indubitable.

A la mention ci-dessus rapportée sur le trouble imprévu et spontané de l'empois filtré il convient d'ajouter encore la description de la manière de se comporter de la solution d'amidon, ainsi nommé soluble, en présence du tannin. Quand j'ai ajouté à la solution d'amidon soluble de commerce dans l'eau froide, teinte en bleu par l'iode, une vingtaine de gouttes d'une solution de tannin le teint bleu se changea en violet clair et le liquide limpide d'abord devint blanc comme du lait, car un sédiment abondant floconneux s'y était formé. Ce sédiment se présentait au microscope comme une masse granuleuse se teignant en présence d'une quantité considérable d'iode en brun clair, en rouge cerise et en violet pur et le filtrat séparé du dépôt traité avec de l'iode en abondance avait un teint violet rougeâtre. L'aspect et la manière de se comporter tout à fait analogue du sédiment obtenu de l'amidon soluble sous l'influence du tannin et du sédiment précipité spontanément dans l'empois conduisent naturellement à la conclusion que l'empois dilué devait contenir, outre

es constituants de l'amidon soluble, des combinaisons chimiques ayant la même nature que celles du tannin, et que le trouble observé dans l'empois était la conséquence de la précipitation réciproque de ces matières différentes sous l'influence d'un changement de conditions survenu pendant la conservation de l'empois.

En continuant les recherches sur la présence supposée dans les grains d'amidon des substances teintes différemment par l'iode. j'ai essayé, s'il n'était pas possible de séparer dans l'empois dilué, filtré et teint intensivement par l'iode les constituants ayant la faculté de se teindre d'une autre façon. A ce but j'ai agité l'empois presque noir, l'iode y ayant été ajouté en abondance, énergiquement avec des dissolvants, comme éther éthylique, éther acétique, alcool amylique, éther de pétrole, chloroforme, etc. Des changements de teint plus marqués ne se laissèrent voir que sous l'influence de l'éther éthylique, de l'éther acétique et du chloroforme, donc il suffira de ne faire ici mention que des résultats obtenus avec ces trois réactifs.

L'éther acétique, après une forte agitation, formait de l'empois un liquide blanc comme du lait. teint en rose pâle, dont l'éther se séparait lentement. Après un certain temps, j'ai trouvé au-dessus une couche de l'éther jaune, au milieu un liquide trouble avec un sédiment rouge de cerise clair et au-dessous un liquide limpide rose pâle. Le chloroforme mélangé avec cet empois à quantité égale, après la première agitation provoquait un éclaircissement du teint et devenait trouble à cause de la présence des flocons blancs; quand on a agité les liquides énergiquement, un liquide bleu, un peu trouble, s'assemblait au-dessus d'une couche de sédiment bleu foncé, ayant une épaisseur de 1 mm, et au-dessous se déposait le chloroforme. teint en lilas cerise (probablement à cause de l'attraction d'une partie d'iode) avec une écume en haut. La quantité de chloroforme ajouté ayant été deux fois moindre, un sédiment blanc s'est déposé au fond, ayant un volume plus grand que le chloroforme employé et au-dessus s'est séparé un fluide un peu trouble. Enfin l'éther éthylique, en volume double, s'assemblait incolore au-dessus et le liquide d'en bas avait un teint rose violet pâle. Quand les volumes d'empois et d'éther étaient égaux, un liquide limpide, rouge cerise clair, se séparait au-dessous et l'éther jaunâtre au-dessus. Et quand on a agité l'empois sans l'iode avec de l'éther ordinaire, à volumes égaux, et quand on a ajouté, après avoir décanté l'éther de dessus,

une goutte de solution alcoolique d'iode, un teint violet apparut et dans le liquide on voyait s'élever des petites gouttes jaunes. Le reste d'éther ayant été évaporé, le teint devint plus foncé, mais le ton violet se conserva.

Ces recherches préliminaires indiquaient donc non seulement que l'amidon contient en effet de constituants qui se teignent différemment par l'iode, mais aussi, qu'il sera possible de séparer ces constituants hétérogènes. Elles confirmaient donc jusqu'à un certain degré la justesse de mes idées sur la nature chimique de l'amidon, mais l'importance des preuves décisives leur manquait encore. Avant tout on pouvait avoir le doute sur ce que les substances séparées dans une quantité peu considérable par certains dissolvants soient des constituants essentiels de l'amidon et non des substances accidentelles. Or, je préférerais d'arrêter la publication des recherches incomplètes et d'attendre jusqu'à ce que je trouve des preuves péremptoires.

Les recherches préliminaires m'ont assuré qu'on pourrait parvenir à décomposer les grains d'amidon et à séparer leurs constituants, qui se teignent par l'iode, à l'aide des solutions d'hydrates alcalins assez concentrées et des dissolvants convenables. Je ne croyais pas cependant d'abord qu'on puisse atteindre le but sans difficulté. Mais les premiers essais m'ont persuadé que la résolution de la question n'a pas été trop difficile.

Pour les premiers essais de décomposition j'ai choisi l'amidon de pomme de terre eu égard à ce qu'on pouvait l'avoir le plus facilement dans un état relativement pur. Le premier but que j'ai voulu atteindre, c'était la dissolution de l'écorce présumée des grains, sans endommager, autant que possible, la substance intérieure. En m'appuyant, sur les observations microscopiques, je suis arrivé à la conclusion que la solution d'hydrate de soude, si concentrée que les grains ne puissent s'y dissoudre, sera un milieu le plus convenable. La fécule ajoutée à une solution pareille en quantité peu considérable se dépose facilement au fond de manière qu'on peut décanter la lessive sans difficulté. Quand la quantité d'amidon est plus considérable, on peut séparer plus vite le dépôt en le filtrant à l'aide de coton de verre. Le traitement par l'hydroxyde doit en général durer peu de temps pour qu'il ne se forme que peu de carbonate insoluble dans l'alcool à cause de l'absorption de l'acide carbonique de l'air. Le résidu insoluble se compose des grains non gonflés,

ayant principalement à la coupe optique au microscope, l'aspect des anneaux ovales et très épais, avec une petite cavité allongée au milieu. Traités par l'alcool, ces anneaux se contractent considérablement, principalement à cause de l'extraction d'une substance soluble et non pas à cause de la soustraction de l'eau que les grains n'ont pu absorber de la lessive en quantité considérable, puisqu'ils n'y gonflent pas. Or, quand on jette l'amidon traité par l'hydrate de soude dans l'alcool, l'hydroxyde s'y dissout avec des certains constituants d'amidon. Dans l'alcool séparé par décantation, de même de la première portion que des portions suivantes de lavage décantées séparément, après un certain temps se précipite spontanément un dépôt blanc floconneux et l'alcool s'assemblant au-dessus prend un teint jaune verdâtre et donne avec le chlorure de fer des réactions faibles, mais assez nettement colorées (un teint jaune brun et rose, selon les circonstances). Quand à la nature des sédiments spontanés je me suis persuadé qu'ils étaient différents et qu'ils dépendaient de la vitesse et des conditions d'action. Dans ma première expérience, par ex., j'ai obtenu d'abord un dépôt composé principalement de petites aiguilles que l'iode teignait en jaune; l'alcool décanté déposa un sédiment formé en partie d'aiguilles et en partie comme des grains d'amidon reproduits se teignant en présence de l'iode en violet grisâtre, en gris et en noir à l'état humide et en rouge cuivré à l'état sec. Enfin le sédiment déposé, dans la nuit, de l'alcool décanté pour la troisième fois se composait presque exclusivement de cette sorte de grains ovales avec un pli ou un trou allongé au milieu, rappelant par leur aspect extérieur des petites vésicules dépourvues de contenu liquide. L'alcool décanté de ce dernier sédiment n'a donné ensuite presque aucun dépôt.

Dans une autre épreuve, où le traitement avec la lessive durait un temps plus long, les sédiments commencèrent plus tôt à se déposer, mais dans les dépôts se trouvait en abondance le carbonate de soude. Les liquides décantés et filtrés se troublaient de nouveau et, quand on a traité les filtres encore humides avec des vapeurs d'iode, le premier s'est teint en jaune et l'autre en rouge cuivré, et les tons de ces teints étaient les mêmes que ceux qu'on peut toujours observer quand la fécule intacte, teinte par l'iode, se dessèche. Les couleurs sur les filtres se conservaient longtemps, le jaune était encore visible plusieurs jours après et le rouge cuivré disparut un peu plus tôt. Quand on observait ces filtres, teints par l'iode,

contre la lumière à l'état encore humide, on y voyait parmi des taches jaunes ou rouges des points bleus très clairs; on peut en conclure que l'alcool a extrait de l'amidon une petite quantité de substance caractérisée par le teint bleu sous l'influence de l'iode. Le dépôt ramassé en petite quantité sur le second filtre (qui se teignait en rouge cuivré) présente après s'être desséché une masse volumineuse, jaunâtre, donnant avec le chlorure de fer une réaction très nette des substances tanniques.

La partie principale de l'amidon traité par l'hydroxyde de soude ne se dissout cependant point dans l'alcool. Après avoir lavé cette substance insoluble avec de l'alcool jusqu'à la disparition de la réaction alcaline (l'alcool des dernières décantations est alors incolore) et fait évaporer l'alcool, on obtient une substance granuleuse presque tout à fait blanche qui forme en contact avec de l'eau une gélée tout à fait claire et se dissout dans une quantité d'eau plus considérable, en donnant un liquide tout à fait limpide, même sans aucune trace d'opalescence. Après s'être plus desséchée, cette substance devient moins soluble, mais laissée dans l'eau pendant un temps plus long ou chauffée légèrement elle se dissout entièrement. L'iode versé en gouttes dans la solution peu concentrée de cette substance y fait apparaître, selon la quantité, un teint bleu, bleu foncé et enfin noir. Quand la concentration est plus élevée, l'iode en partie teint la solution en bleu et en partie y précipite un sédiment bleu ou noir. Et un petit brin d'iode métallique placé dans une solution très concentrée ne se dissout point, mais absorbe avidement quelque substance de la solution, s'y ramollit, augmente de volume et se transforme en une masse noirâtre qui répand des raies bleues.

En observant les propriétés de la substance d'amidon insoluble dans l'alcool je suis arrivé à la conclusion, qu'elle représente ce principe constituant que Naegeli tenait pour inséparable de la substance insoluble dans l'eau et nomma „granulose“. C'est aussi la même substance qu'on tâchait de séparer par des divers moyens sous le nom d'amidon soluble, mais avec un résultat moins heureux. Dans une solution concentrée cette substance, pour laquelle je veux retenir le nom de granulose donné par Naegeli, est très visqueuse et desséchée partiellement elle colle avec tant de force, même des métaux avec du verre, qu'il m'était, par exemple, impossible d'arracher par force un fil fin de nickel d'un objet en verre.

Les observations résumées ci-dessus indiquent donc, qu'en traitant la fécule par la solution assez concentrée des hydroxydes alcalins et ensuite par l'alcool on parvient à en séparer:

1. les substances solubles dans l'hydroxyde, qui probablement proviennent principalement de la couche périphérique;
2. les constituants solubles dans l'alcool qui se précipitent ensuite spontanément sous la forme des dépôts insolubles dans l'alcool;
3. la substance soluble dans l'alcool qui reste en dissolution après la séparation des dépôts susmentionnés, de même pendant une conservation prolongée, que pendant la concentration à chaud de la solution;
4. les substances insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau.

Une fois arrivé à ces résultats, j'avais pour but dans mes recherches ultérieures l'étude exacte de la nature chimique de ces constituants différents, contenus sans aucun doute dans les grains d'amidon et l'extraction de ces constituants à l'état, autant que possible, des combinaisons bien distinctes. Mon travail n'est pas encore achevé sur tous les points. D'abord j'ai dû me borner à des recherches principalement microchimiques. Les observations rassemblées jusqu'à présent me permettent cependant d'avoir une opinion ferme sur la nature chimique de l'amidon.

J'ai tâché à séparer d'abord les constituants solubles dans l'hydroxyde en agitant la lessive concentrée, décantée de l'amidon, avec de l'éther sulfurique. L'éther ayant été évaporé, il y est restée une petite quantité d'une substance composée de granules luisants qui se teignaient sous l'influence des vapeurs d'iode en jaune brun ou en rouge et absorbaient les substances colorantes. Comme il me paraît, tout ce qui se dissout dans la lessive concentrée provient principalement du suc cellulaire; ce sont les substances tanniques, qui se déposent, après la désorganisation des tissus dans le but d'extraire l'amidon, sur la périphérie des grains. Comme à un constituant plutôt accidentel qu'essentiel de fécule, je lui ai consacré peu de temps dans mes recherches. Seulement m'a paru curieuse l'observation qu'il y avait parmi les substances solubles dans l'hydrate de soude une substance qui trahissait sa présence sous l'influence, comme je crois, de l'oxygène de l'air par un beau teint rose pur. La même coloration apparaissait sur l'amidon séparé de l'hydroxyde, traité par l'éther éthylique et exposé à l'action de l'air. Et le plus étonnant m'a paru le fait, que j'ai eu plusieurs fois

l'occasion de voir, sur les graines d'avoine écalé moisissant qui germaient, dans une autre expérience, sur du papier à filtrer, un teint tout à fait identique. En croyant, qu'il y ait un rapport étroit entre l'apparition du teint rose sur les grains d'amidon moisissant et l'existence d'une substance dans la fécule devenant aussi rose sous l'influence de l'air, je me propose d'étudier particulièrement cette question.

Quant aux constituants solubles dans l'alcool, je me suis occupé dans mes recherches principalement de deux, savoir du dépôt qui s'est précipité sous la forme d'aiguilles fines avec un reflet de soie et de celui qui s'est déposé sous la forme de petites tablettes ovales. Les plus belles aiguilles se formèrent, lorsqu'une petite quantité d'alcool décanté de la fécule traitée par l'hydroxyde eut été évaporée à l'air libre. Par la forme, l'aspect et la manière de se comporter en présence de l'iode et du bleu de méthylène, ces aiguilles ressemblaient tant aux sels d'acide gallique que leur identité me paraît presque indubitable, quoique je ne sois pas parvenu à en avoir une quantité suffisante pour pouvoir établir cette identité par des recherches chimiques. La nature tannique de ce constituant est démontrée aussi par l'observation qu'un des dépôts, qui s'est précipité spontanément de l'alcool décanté de l'amidon traité par l'hydroxyde alcalin, dissous dans l'eau devient vert, quand on y ajoute une petite quantité de chlorure de fer, et forme des flocons bleus en présence d'une quantité plus considérable de ce réactif.

Encore plus intéressant, quant à la forme extérieure, que les aiguilles m'a paru le dépôt précipité de la solution alcoolique sous la forme de petites tablettes. Comme cela a été déjà mentionné, les tablettes rappellent par son aspect les fines vésicules, dépourvues de liquide, qu'elles contenaient auparavant. Cette forme de tablettes est particulièrement nette quand on observe au microscope le dépôt sans la lamelle couvre-objet, à l'aide d'un objectif faible, de sorte que ces tablettes puissent nager librement. On voit alors bien distinctement que ce sont des membranes très minces, plissées. Une forme pareille du dépôt m'a paru extraordinaire. En cherchant cependant l'explication, comment un pareil sédiment pouvait se former dans l'alcool, je crois que je suis parvenu à une explication suffisante. L'aspect de ce dépôt au microscope, m'a rappelé notamment l'observation que le chloroforme agité avec de l'empois filtré se dépose sous la forme de perles tout à fait limpides, plus grandes

quand on agite les deux fluides doucement et petites quand on les agite fortement. Ces perles se déposent au fond et y perdent après un certain temps leur forme sphérique, en se transformant en corps angulaires à cause de la pression réciproque. Cette manière de se comporter indique que les petites bulles de chloroforme sont recouvertes d'une substance qui s'était séparée de l'empois et les recherches microscopiques en donnent une preuve indubitable, car les bulles étudiées au microscope, en crevant sous une faible pression, laissent des membranes minces ayant l'aspect des sacs insolubles qu'on trouve dans l'empois.

Ce mode de séparation du chloroforme dans l'empois dilué explique, comme je crois, suffisamment la forme du dépôt qui se précipite de l'alcool décanté de l'amidon traité par l'hydroxyde alcalin. Car le reste de lessive s'y trouve en présence de l'alcool dans des conditions pareilles que le chloroforme dans l'empois et y forme sans doute aussi des gouttes ayant des dimensions microscopiques. Les substances colloïdales contenues dans ces gouttes forment évidemment aux points de contact avec l'alcool une membrane fine, d'abord limpide et tout à fait invisible qui trouble le liquide, en crevant et en se contractant, et se dépose ensuite sous la forme d'un sédiment blanchâtre. Comme mes dépôts composés de petites tablettes se précipitaient dans des mélanges d'alcool avec de la lessive, où l'alcool prévalait beaucoup, je crois que c'était la lessive et non pas l'alcool qui formait des petites bulles en suspension. Et il serait donc superflu de prouver qu'en admettant généralement la formation des gouttes dans ces conditions dans des liquides agités, je ne suis pas en contradiction avec la théorie des solutions colloïdales. Il faut aussi mentionner que les grains d'amidon artificiels, obtenus par Rodewald et Kattein¹⁾, qui dissolvaient l'amidon de froment dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium, chauffaient la solution jusqu'à 130° C. séparaient l'excès d'iodure par la dialyse et l'excès d'iode par le chauffage et refroidissaient ensuite le liquide lentement, se sont formés probablement de la même manière.

Sur la substance ou peut-être les substances qui restent en dissolution dans l'alcool, après que les sédiments blancs s'y sont com-

¹⁾ H. Rodewald et A. Kattein. Zeitschr. für phys. Chemie. Bd. XXXIII, 1900, p. 579, cit. chez Czapek, Biochemie der Pflanzen, T. I, 1905, s. 313.

plètement précipités pendant la distillation, et teignent l'alcool en jaune verdâtre et à chaud en vert émeraude je ne puis en ce moment donner des renseignements plus détaillés, car j'en ai eu une quantité insuffisante pour des recherches. La solution alcoolique même très concentrée ne donne aucune réaction avec l'iode et les réactions avec le chlorure de fer paraissent indiquer qu'on a à faire ici avec une combinaison aromatique.

Plus que tous les constituants séparés d'amidon discutés jusqu'à présent, m'a naturellement intéressé la substance insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau, la „granulose“ de Naegeli, comme élément constituant principal. Ce n'est que cette substance qui a conservé la propriété caractéristique de l'amidon de se teindre en bleu en présence de l'iode, tandis que dans les sédiments qui se formaient spontanément dans l'alcool, filtrés et dissous ensuite dans l'eau, on ne voyait au microscope que çà et là, sur la périphérie de tablettes gonflant fortement, des raies bleu pâle. Et la solution aqueuse de la substance insoluble dans l'alcool, comme il a été déjà mentionné, absorbait l'iode avidement, en prenant un teint d'abord bleu et ensuite noir et en déposant en cas d'une concentration plus élevée et d'une quantité d'iode plus considérable des flocons bleu noir. Quand j'observais cette très intensive, presque véhémence, absorption de l'iode, je me suis rappelé tout de suite l'observation de 1892 sur la manière de se comporter de l'empois mélangé avec du tannin en présence de l'iode. Car l'iode dissous dans l'alcool ayant été ajouté par gouttes à un pareil mélange, on y voit à cause d'une absorption très énergique un mouvement très vif. Les premières gouttes de la solution iodique font apparaître d'abord un teint bleu qui disparaît cependant vite, en cédant place aux flocons violets ou bien noirs en cas d'un excès d'iode.

La solution de ma granulose subissait en présence de l'iode un changement analogue en trahissant par cela l'existence des substances apparentées aux constituants du tannin. Comme cependant, même en cas d'une quantité d'iode très modérée, le teint de la solution était noir, j'étais sûr que ma granulose devait contenir, à côté du corps se teignant en bleu, des substances absorbant en présence de l'iode les rayons bleus du spectre solaire et laissant passer les rayons complémentaires. J'ai cherché donc le moyen de séparer ces constituants différents.

Les observations présentées ci-dessus sur la ségrégation de l'em-

pois sous l'influence du chloroforme et de l'éther acétique m'indiquaient la voie qui pourrait me mener au but. Après avoir donc dissous dans l'eau la substance de fécule insoluble dans l'alcool bien lavée, j'y ai ajouté de l'iode jusqu'à l'apparition du teint noir et j'ai agité cette solution avec du chloroforme. Le chloroforme s'assemblait cette fois-ci au-dessous en forme d'un liquide incolore (les bulles comme en cas d'agitation avec de l'empois ne se sont pas formées) et au-dessus se séparait un liquide troublé par un sédiment teint en violet, qui restait en suspension. Le chloroforme, séparé à l'aide d'une pipette et évaporé, laissa un résidu se teignant dans les vapeurs d'iode à l'état sec en jaune plus foncé. Le liquide trouble, décanté du chloroforme, extrait d'abord par l'éther de pétrole, ensuite par le benzène (l'éther n'ayant rien dissous et le benzène presque rien) était agité fortement avec l'éther acétique; je l'ai décanté à plusieurs reprises et y ajouté par gouttes, chaque fois que j'ai versé la nouvelle portion de l'éther, la solution alcoolique d'iode.

Le résultat définitif de l'agitation était à peu près le suivant: l'éther acétique jaune s'assemblait au-dessus, d'abord trouble et blanc à cause des flocons fins qui se déposaient ensuite lentement sur le liquide de dessous bleu. Avant que cette séparation finale eût eu lieu, on voyait se séparer au-dessous un liquide trouble avec un sédiment bleu. L'éther décanté de dessus et évaporé sur un verre de montre laissait un résidu jaune granuleux qui se décolorait facilement, quand l'eau y était ajoutée. Un aspect beaucoup plus curieux présentait cependant le liquide bleu qui se déposait au-dessous, après l'évaporation dans une petite boîte de Pétri. On y trouvait alors, toujours au milieu, une tache d'abord noire et ensuite rouge vif, entourée d'une bordure large, violette; un anneau incolore, çà et là teint légèrement en jaune suivait, cerclé d'une bordure bleu foncé qui confinait à son tour à un anneau étroit d'abord noir et, à l'état presque sec, rouge, formé sur la périphérie du fond, juste à l'endroit où le fond aboutissait aux parois latérales. De cette manière on pouvait en même temps observer les mêmes teints, qui apparaissent l'un après l'autre sur les grains d'amidon intacts, selon les conditions dans lesquelles a lieu l'action de l'iode. Et quand on verse dans une capsule en verre le liquide bleu avec le reste d'éther acétique teint en jaune, séparé au-dessus, on peut voir bien longtemps toutes les trois couleurs séparées jusqu'à ce que l'iode ne s'é-

vapore complètement, ce qui n'a lieu qu'après quelques jours. Cette ségrégation des corps, se teignant différemment en présence de l'iode, prouve évidemment qu'ils ne forment pas dans l'amidon une seule combinaison chimique homogène, mais qu'on y a à faire avec des substances distinctes, qui se séparent pendant le dessèchement de leurs solutions à cause d'une différente tension de surface. La substance se teignant en présence de l'iode en rouge paraît avoir évidemment une viscosité la plus grande, puisqu'elle s'assemble toujours au milieu de la capsule et sur la périphérie du fond. Et quand le reste de la solution de granulose extraite par l'éther acétique et teinte en bleu par l'iode se dessèche dans une éprouvette, on trouve toujours au milieu une petite tache ronde pourpre sur le fond d'une bordure large bleue. Le résultat obtenu suffit, comme je le crois, pour prouver qu'il y a dans les grains d'amidon, comme je le supposais, des substances se teignant avec l'iode en bleu, en rouge et en jaune et que le teint noir des grains, apparaissant en cas de l'absorption d'une quantité un peu plus considérable d'iode, est en effet une conséquence de l'absorption simultanée par ces substances de tous les rayons du spectre solaire. Je me suis persuadé en même temps que l'amidon contient aussi une substance qui reste incolore en présence de l'iode.

Quant à la quantité des substances qui se teignent différemment par l'iode, j'ai un certain droit d'admettre, quoique je ne les aie pas obtenus à l'état pur, que leur quantité est bien petite. Les réactions des corps organiques qui provoquent l'apparition d'une couleur sont, comme on le sait, très nettes, même quand ces corps se trouvent dans des quantités insignifiantes. Et quand, en estimant avec des yeux, la quantité de ces constituants dans l'amidon me paraissait assez considérable, j'ai des certaines raisons pour croire qu'ils sont, comme, par ex., l'acide tannique et l'acide gallique, très volumineux et outre cela je ne les ai jamais obtenus, à l'exception peut-être de celui qui est soluble dans l'éther acétique et se teint par l'iode en jaune, à l'état pur, mais, à cause de leur adhésion très forte, en mélange avec la substance d'amidon que l'iode ne teint pas. Quant à l'amidon de pomme de terre, je crois, en m'appuyant sur les observations faites jusqu'à présent, que le corps qui se teigne en rouge y est contenu en quantité la plus petite.

Sur la stratification et sur les essais de synthèse des grains d'amidon.

On a essayé d'expliquer la structure stratifiée des grains d'amidon, formés des couches concentriques, réfractant plus ou moins fort la lumière, tantôt par l'intussusception, tantôt par l'apposition. La première théorie, introduite dans la science par Naegeli, n'avait dans ce dernier temps que peu d'adhérents et fit place aux opinions qui admettent exclusivement ou principalement la croissance des grains par l'apposition et qui s'appuient sur les recherches de Schimper et de A. Meyer. Je ne veux pas m'engager ici dans une longue énumération des défauts de toutes les deux théories et du manque de clarté qu'elles avaient toujours pour moi, mais j'appellerai attention sur le fait que les auteurs qui s'occupaient de la théorie de croissance de la fécule n'avaient pas égard à l'existence de la structure stratifiée dans la nature dans des corps inanimés, où de même l'intussusception que l'apposition ne peut avoir lieu. Cela concerne avant tout deux phénomènes, qui ont attiré déjà mon attention quand j'étais encore étudiant: savoir, la manière de congélation de l'eau impure et la structure des boules d'agate. En observant, par exemple, la surface des mares j'ai eu l'occasion d'y voir toujours comme un tableau énorme de coupe optique d'un grain d'amidon avec une très belle stratification. Et sur la coupe d'une boule d'agate on voit toujours aussi des couches concentriques, rangées alternativement, comme cela a lieu dans la fécule. Dans les deux cas je ne pouvais m'expliquer la structure stratifiée autrement que par une séparation pendant le passage en état solide des constituants y suspendus ou dissous. Quand, par exemple, l'eau se gèle, une pareille ségrégation a toujours lieu. Donc, il m'a paru très probable que pendant la congélation de l'eau dans des mares, le processus ayant son point de départ à la périphérie, l'eau pure se congèle à l'extérieur et tout près s'assemblent, dans une couche concentrique, les substances suspendues; cette ségrégation se répétant tour à tour pendant que les parties suivantes de l'eau se congèlent, c'est de cette manière que les couches de glace limpide et de corps en suspension se succèdent alternativement, en donnant lieu à une structure stratifiée. Sans aucun doute dans les boules d'agate les principes constituants, qui donnent au silice en couches concentriques le teint caractéristique, se séparent de la même ma-

nière à mesure que la solidification qui commence à la surface des boules avance vers le milieu. Cette explication de la structure stratifiée en cas de l'eau qui se gèle ou de l'agate m'est venue à l'esprit déjà alors, quand l'existence dans l'amidon des corps différents me paraissait à peine vraisemblable. Et quand je suis parvenu à constater expérimentalement l'existence de ces substances diverses, je me suis occupé aussi à étudier, si la structure stratifiée de la fécule n'est pas aussi une simple conséquence de la ségrégation des constituants différents pendant la solidification des grains d'amidon. Les recherches entreprises à ce sujet m'ont permis d'assembler tant de preuves convaincantes, que ma supposition s'est convertie en certitude.

Après m'être imaginé que les corps colloïdaux, qui se trouvent avec d'autres substances dans les solutions des substances même cristallisables, doivent former à l'état solide des produits ayant une structure stratifiée, plus ou moins nette, je me suis occupé à observer le desséchement d'une solution de mon amidon soluble (de granulose) avec une petite quantité de tannin. Les gouttes d'un pareil mélange, plus ou moins grandes, placées sur des plaques en verre présentaient toujours après le desséchement comme une image macroscopique de coupe optique des grains de fécule. Selon la concentration, la rapidité de desséchement, la tranquillité plus ou moins complète et sans aucun doute aussi selon l'égalité et la pureté de la surface des plaques et des autres agents insaisissables, la stratification était plus ou moins nette. Les couches alternatives y étaient toujours visibles, et sur certaines préparations la structure du résidu rappelait complètement cette belle stratification qu'on ne rencontre que dans l'amidon de certaines plantes, comme, par exemple, chez *Dioscorea*, *Canna* etc. Les gouttes pareilles de granulose mélangée avec du tannin commencent toujours à se dessécher sur la périphérie et la structure stratifiée est visible déjà sur le premier anneau formé. Quand une goutte a des petites dimensions, les couches se déposent concentriquement et ce qui reste en dernier lieu de la solution se dessèche juste au milieu. Et quand le volume d'une goutte est plus considérable et la solution se répand un peu sur la plaque, le desséchement commence sur un côté et ce qui reste en dernier lieu de la solution s'assemble et se dessèche du côté opposé. On obtient alors une coupe optique, macroscopique des grains ayant une stratification excentrique, qu'on voit,

par ex., dans l'amidon de pomme de terre, de Musa, de Canna, de banane etc. Quand on place enfin auprès d'une goutte épaisse, commençant à se dessécher, une autre goutte de sorte qu'elles se rencontrent, on obtient des coupes des grains composés à deux noyaux.

Dans des gouttes de granulose avec du tannin qui se desséchaient sur des plaques en verre je n'ai jamais observé, outre la stratification, des traces quelconques de la structure radiale. Un aspect différent à cet égard présentaient cependant les gouttes de granulose avec de l'acide gallique. En ce cas, on voyait sur les résidus non seulement la stratification, mais aussi la structure radiale, de sorte que les gouttes desséchées rappelaient beaucoup les coupes optiques de l'amidon de froment, de sarrasin, de sorgho glutineux etc. Comme les grains pareils ayant une structure radiale ont un ton plus violet du teint en présence de l'iode ou sont presque tout à fait rouges et comme l'acide gallique se teint aussi en rouge, la présence de celui-ci dans la fécule avec la structure radiale dans une quantité plus élevée me paraît bien probable, et j'espère que j'en pourrai bientôt présenter des preuves.

Quand mes premières recherches sur le passage en état solide de l'amidon soluble en présence des substances tanniques confirmèrent mes suppositions concernant la structure stratifiée des grains naturels, j'ai essayé de constater, si ma granulose même ne pourrait former des couches stratifiées, en se solidifiant. Dans mes premières expériences, en tâchant d'obtenir au lieu des figures plates des grains plus ou moins sphériques, j'ai placé sur des plaques en verre des gouttes d'une solution très concentrée de ma granulose. Les gouttes se répandaient cependant aussi sur la surface de verre et formaient, après s'être desséchées, de petits cercles blancs, granuleux, entourés de dehors d'une bordure formée d'une substance gélatineuse tout à fait limpide, se teignant en bleu en présence de l'iode humide. Et quand on laissait se dessécher des gouttes d'une solution moins concentrée de la même granulose, la stratification du résidu desséché était bien visible et, en teignant ces résidus avec des vapeurs d'iode sèches, on pouvait observer des couches alternatives bien nettes, les unes teintées en brun et les autres incolores. On peut aussi obtenir une très belle stratification, en laissant la granulose dissoute dans de l'eau s'évaporer lentement à l'air libre dans un verre étroit. Alors on voit se former sur les parois, à mesure que le liquide s'évapore et sa surface s'abaisse, un anneau

large, stratifié, formé de couches alternatives, limpides et opaques, ressemblant par leur structure à des grains de fécule stratifiés.

Les recherches rapportées ci-dessus m'ont fourni une preuve indéniable que les solutions hétérogènes, en s'évaporant, forment des corps avec une structure stratifiée. Mais le rôle des matières tanniques dans cette forme de solidification n'a pas encore été démontré définitivement. Or, pour lever tous les doutes aussi à cet égard, j'ai étudié l'évaporation des solutions de cristalloïdes en présence du tannin et j'ai eu l'occasion de constater que celui-ci a la tendance évidente à former des agrégations stratifiées. Le meilleur résultat se présenta dans les expériences avec le bleu de méthylène. Celui-ci forme des aiguilles, quand une solution pure s'évapore dans une température ordinaire et des résidus ayant une stratification magnifique, quand on ajoute à la solution une petite quantité de tannin.

Après avoir constaté que les matières tanniques prennent part dans la formation de la structure stratifiée pendant la solidification des corps inanimés et après avoir étudié la nature chimique de l'amidon, j'ai dû naturellement réfléchir sur le mode de la formation des grains d'amidon dans les tissus des plantes. Les conclusions définitives tirées à cet égard des faits observés en dehors de la cellule diffèrent beaucoup des opinions contemporaines sur cette question.

Après m'être persuadé que la coloration de l'amidon en présence de l'iode ne peut être plus considérée comme un trait caractéristique de la fécule, formée par une substance homogène, mais doit être attribué à l'existence dans les grains des certains constituants, je crois avant tout, qu'on ne peut nullement prendre pour l'amidon chaque matière trahissant son existence dans les tissus par le teint bleu en présence de l'iode. Il est bien probable, par exemple, que dans les chloroplastides peut s'assembler non seulement l'amidon vrai, mais aussi la substance qui se teigne en bleu, à l'état pur, sans l'hydrocarbure (la glucose). Et quant à la forme de l'amidon produit dans les feuilles, il me semble, que les chloroplastides n'emmagasinent pas l'amidon sous la forme de corps solide ayant une structure stratifiée, mais sous la forme d'une matière colloïdale, fluide. Car, pour diminuer la pression osmotique de la glucose, l'accès des matières colloïdales suffit, et la solidification n'est point nécessaire, qui ferait sans aucun doute plus difficile la dissolution et la migration de l'amidon.

En considérant donc la formation de l'amidon solide dans les feuilles comme non seulement inutile, mais directement nuisible, je suis d'avis que les grains propres, ayant une structure stratifiée ou radiale ne se forment que dans les tissus où l'amidon a le rôle des matériaux de réserve. L'amidon qui s'y assemble doit non seulement occuper peu de place, mais en même temps il doit être préservé d'une décomposition inopportune (par ex., dans les tubercules et, les grains préservés de l'action des microorganismes divers). Ce but, comme je suppose, les plantes atteignent par un tannage plus intensif sur la surface. Avant que cette consolidation des grains ait lieu, l'amidon se réunit dans les leucoplastides à l'état fluide et, l'eau ayant été éloignée, il passe à l'état solide sous la forme de grains avec une structure stratifiée ou radiale. Selon le volume des gouttes d'amidon soluble (de granulose) et selon l'extraction uniforme de l'eau sur toute la périphérie ou prévalant d'un seul côté, peuvent se former les grains avec une structure intérieure concentrique ou excentrique. Il est cependant aussi bien possible que la fécule avec la stratification excentrique se forme parce que sur les grains sphériques consolidés l'amidon commence de nouveau à s'assembler à l'état fluide d'un seul côté et change ensuite la position centrale du noyau en une position excentrique. L'apposition de la substance solide pendant la formation des grains me paraît impossible, car en cas d'une apposition ces constituants différents qui composent l'amidon ne pourraient se réunir dans des couches ayant des lignes démarcatives aussi égales, que celles que l'on trouve dans les grains d'amidon. Le manque de toutes inégalités et cette continuité parfaite des limites entre les couches alternatives qui réfractent la lumière plus ou moins fortement parlent le plus en faveur de l'hypothèse, que la structure radiale ou stratifiée de la fécule apparaît pendant la solidification de la matière fluide colloïdale à cause de la présence des substances tanniques de même que dans les gouttes de granulose ou de solutions contenant du tannin, qui se desséchaient sur des plaques en verre dans mes expériences.

A l'appui de l'opinion qui vient d'être énoncée je puis citer encore la manière de se comporter de la fécule de pomme de terre sous l'influence de la lessive concentrée et les cavités intérieures qu'on trouve dans l'amidon de riz, de maïs, de sarrasin etc. Comme je l'ai déjà démontré ci-dessus, la coupe optique des grains traités

par l'hydroxyde de soude concentré a la forme d'un anneau large, avec un trou allongé au milieu. Et dans les grains d'amidon de riz ou de sarrasin intacts on voit toujours au microscope des cavités distinctes, sombres ou noires, rondes, polygonales ou en forme d'étoile, remplies d'air dans la fécule sèche.

Ces faits complètement inexplicables, quand on admet comme indubitable l'accroissement des grains d'amidon commençant au milieu de même par l'intussusception que par l'apposition, deviennent tout à fait clairs quand nous reconnaitrons la formation des grains par le desséchement d'une matière hétérogène qui y était emmagasinée à l'état liquide. Tout de même on ne pourrait expliquer la structure des grains d'amidon de sagou, qui est radiale au milieu et stratifiée dans les parties extérieures, autrement que par le passage en état solide des gouttes liquides. Et il vaut dire que j'ai eu l'occasion d'observer une pareille structure mixte dans des gouttes de granulose mélangée avec une petite quantité d'acide gallique après leur desséchement.

La solidification présumée des grains d'amidon, et à proprement parler de la granulose, peut avoir lieu non seulement dans les plastides, mais aussi, comme il me semble, dans le plasma, qui peut aussi préserver les gouttes de granulose liquide de l'accès des substances étrangères. Mais les grains d'amidon solidifiés de cette manière conservant la propriété de se dissoudre dans l'eau, ils ne formeraient pas, par conséquent, des matériaux de réserve assez stables. La plante leur accorde ensuite la stabilité nécessaire, selon toute probabilité, en déposant sur la surface certaines matières tanniques et en formant une sorte d'écorce insoluble dans l'eau. Ce tannage périphérique peut avoir lieu sur chaque grain séparément et en ce cas se forment les grains simples ou, comme cela doit arriver pendant la formation des grains composés, la couche superficielle insoluble entoure à la fois deux ou trois grains simples. Dans un processus de formation des grains conçu de cette manière l'action physiologique de la plante se bornerait au transport et à l'assemblage de matériaux liquides et au tannage périphérique de la fécule, tandis que la solidification ne serait qu'un phénomène physique provoqué par la soustraction de l'eau. Comme il me paraît, cette opinion n'est pas en contradiction avec les résultats des recherches anatomiques et morphologiques. Et il n'y a pas besoin de s'étendre sur ce que les grains d'amidon angulaires, qu'on ren-

contre, par ex., dans l'endosperme de maïs et d'autres plantes, simples ou composés, peuvent se former des petites boules, à cause de la pression réciproque, quand ils sont encore mous après la solidification.

Quant à la préservation des grains d'amidon par le dépôt des corps tanniques sur leur surface, je dois encore ajouter, que le tannage physiologique dans les cellules de réserve diffère, comme je suppose, du tannage ayant lieu sous l'influence du suc cellulaire après la désorganisation des tissus. Car, comme il est bien connu, l'amidon extrait des tissus est sur la périphérie si peu accessible à l'action de la diastase, qu'il est difficile d'admettre que la solidité de l'amidon jusqu'à ce degré puisse être utile pour la plante. Or, le tannage de l'amidon, emmagasiné comme matériaux de réserve sur la surface, doit être sans aucun doute moins intensif, comme du reste l'indiquent les différences constatées dans la manière de se comporter, en présence de la diastase, de l'amidon dans les cellules et de l'amidon extrait des tissus.

Transformation de l'amidon en sucre.

Selon l'opinion régnante dans la chimie et dans la physiologie, la transformation de l'amidon en sucre, de même sous l'influence des acides, que par les enzymes, est un processus hydrolytique, dans lequel avant la transformation définitive de l'amidon en sucre, en maltose ou en dextrose, apparaissent comme produits intermédiaires les ainsi nommées dextrines. Selon le moment où l'on fait arrêter la transformation graduelle en sucre, comme aussi selon les conditions dans lesquelles on sépare ces dextrines dans la solution, on a obtenu des substances différant par leurs propriétés physiques et par leur manière de se comporter en présence de l'iode, reconnues dans la chimie comme combinaisons homogènes, appartenant au groupe d'hydrocarbures sous le nom d'amylo-dextrine, d'érythro-dextrine, d'achroo-dextrine etc.

Pour marquer le moment où un changement intermédiaire finit et un nouvel hydrocarbure commence à se former, on se sert des réactions en présence de l'iode. On admet aussi que d'abord la solution contient l'amidon se teignant en bleu, et que les dextrines qui se teignent en rouge, en brun et en jaune se forment successivement de l'amidon tout entier. Or, après m'être persuadé, que l'amidon intact contient des substances qui se colorent en présence

de l'iode en bleu, en rouge ou en jaune, j'ai dû naturellement arriver à la conclusion que les mêmes corps doivent exister dans l'empois, et s'ils ne se laissent pas découvrir par l'iode, ce n'est qu'à cause de ce que dans un liquide bleu le teint rouge ou jaune ne peut être visible. La justesse de mon hypothèse était confirmée avant tout par le changement du teint de l'empois à mesure que la quantité d'iode ajouté augmentait. Comme on sait, à la première goutte d'iode la solution devient bleu pur, les gouttes suivantes ayant été versées, le teint bleu devient plus foncé, mais se conserve en prenant seulement un ton violacé et, quand la quantité d'iode augmente, l'empois devient tout à fait noir et opaque, quoique l'empois puisse être très dilué. La manière donc dont se comporte l'empois est tout à fait la même que celle des grains intacts et on peut l'expliquer de la même façon. Quand la quantité d'iode est encore insignifiante, il n'apparaît que le teint bleu, jusqu'à ce que l'affinité du corps se teignant en bleu ne se sature pas. Et à mesure que la quantité d'iode ajouté augmente, il est attiré par les substances se teignant en rouge et en jaune, et au moment où l'intensité de ces teints différents atteint un certain degré, le liquide doit devenir de plus en plus opaque et enfin paraître noir à cause de l'absorption de tous les rayons du spectre solaire.

Après avoir admis l'existence du teint bleu, rouge et jaune dans l'empois en présence de l'iode, on peut déjà expliquer facilement tous les changements observés pendant la transformation de l'amidon en sucre. Il ne faut que reconnaître que l'action des enzymes ou des acides consiste en éloignement des différentes substances qui se teignent différemment en présence de l'iode ou ne se teignent point et en libération du sucre qui existe tout fait dans l'amidon. En ce cas la disparition du corps qui se teigne en bleu laisse apparaître nettement le teint rouge en présence d'une quantité modérée d'iode et le teint brun, quand la quantité d'iode ajouté sera plus considérable. Tout de même, dès que la substance teinte par l'iode en rouge disparaît, l'empois ne peut avoir un autre teint que jaune.

L'opinion énoncée ci-dessus diffère tant des théories tenues jusqu'à présent généralement pour axiomes, qu'elle exige sans aucun doute des preuves sérieuses, quoique plusieurs auteurs se soient comportés avec une certaine réserve en présence des étonnantes métamorphoses que l'amidon devrait subir avant sa transformation définitive en sucre et quoique cette opinion explique plusieurs côtés

du processus jusqu'à présent tout à fait obscurs. Comme je crois cependant, j'ai réussi à réunir des preuves suffisantes non seulement dans les recherches microchimiques, mais aussi dans les réactions chimiques.

Au rang de ces preuves appartient d'abord le changement observé il y a quinze ans dans l'empois sous l'influence de la peau en poudre, employée pour la détermination des corps tanniques. L'empois, contenant cette poudre, teint en bleu par l'iode s'est décoloré au bout de quarante huit heures; avant la décoloration complète le teint bleu est devenu violet et à la fin des flocons bleu violet se sont déposés. Le liquide incolore décanté ne se teignait pas par l'iode et avait le pouvoir de réduire la liqueur de Fehling. La peau en poudre a donc agi comme une enzyme, car je ne puis admettre que ce changement eût lieu sous l'influence des certains microorganismes, puisque l'empois pur, ayant la même concentration, n'a pas subi un changement pareil dans un temps aussi court et la présence de l'iode dut sans aucun doute arrêter le développement des microorganismes. En reconnaissant l'importance de ces résultats, j'ai répété ces expériences dans le dernier temps en employant de même l'empois que la peau en poudre stérilisés par le chauffage. Cette fois-ci, il est vrai que l'empois devenait après un certain temps tout à fait incolore, mais, l'iode y étant de nouveau ajouté, il ne se teignait plus en bleu, mais encore en violet. Il est bien possible que la différence des résultats obtenus peut être expliquée par ce que la température élevée pendant la stérilisation a nui à l'action absorbante de la poudre de peau ou par ce que la poudre employée dernièrement était âgée de cinq ans, tandis qu'il y quinze ans je me suis servi des matériaux relativement frais. Mais je ne puis pas à cause de cette différence, tenir la question pour suffisamment résolue et j'ai l'intention de l'étudier encore de façon précise.

Une autre preuve, bien décisive celle-ci, est donnée, comme je le crois, par la formation d'une substance volatile, ayant une odeur caractéristique pendant la transformation de l'amidon en sucre sous l'action des acides. Ce fait a attiré mon attention il y a quinze ans. Dans mes recherches préliminaires sur la nature de cette substance, j'ai distillé un empois assez épais avec de l'acide sulfurique et j'ai obtenu un produit ayant une odeur pénétrante, qui paraissait absorber l'iode sans se teindre. Il y faut encore ajouter qu'après

une distillation qui durait une heure entière, quand l'empois était tout à fait dissous, ne prenait aucun teint en présence de l'iode et réduisait la solution alcaline de cuivre, il y avait encore une petite quantité de dépôt composé de flocons blancs, que je n'ai pas étudiés alors de plus près. Comme je suppose cependant, c'étaient les restes des matières organiques contenues dans la fécule, se décomposant difficilement en présence de l'acide sulfurique.

Comme ces observations m'ont paru bien importantes, après avoir décomposé la fécule à l'aide des hydroxydes alcalins et de l'alcool, je n'ai pas manqué d'étudier l'action de l'acide sulfurique de même sur les constituants solubles dans l'alcool et s'y précipitant ensuite spontanément, que sur les constituants insolubles dans l'alcool. Quant aux premiers, j'ai observé que chauffés avec de l'acide sulfurique ils produisent une odeur faible, ressemblant à celle qui se laisse sentir quand on fait bouillir des matières tanniques avec le même acide. Le liquide resté après un chauffage prolongé réduisait faiblement la liqueur de Fehling. Mais une odeur beaucoup plus intense, la même qui apparaît pendant la transformation de l'empois, se laisse constater quand on chauffe avec de l'acide sulfurique les constituants de fécule insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau (la granulose). Cette odeur caractéristique rappelle complètement l'odeur propre à tous les genres de punaises et particulièrement celle qui est produite par les punaises vivant sur les feuilles et sur les fruits, par ex., sur les framboises. Puisque la granulose contient indubitablement des substances qui se teignent par l'iode en bleu, en rouge et en jaune, et je n'ai pas obtenu aucun de ces corps dans une quantité considérable à l'état pur, je ne puis juger définitivement lequel de ces constituants se transforme sous l'action de l'acide sulfurique en substance volatile. Mais selon toute probabilité ça sera la substance qui se teigne en bleu, puisque j'ai pu me persuader, que la solution de ma granulose chauffée avec de l'acide sulfurique se teignait en bleu jusqu'à ce que cette odeur caractéristique se soit laissée sentir, et perdait la propriété de se teindre au moment où l'odeur a cessé de se produire. Alors cependant l'iode ne fait apparaître plus aucune coloration. Et les dépôts spontanés de l'alcool après l'extraction de la fécule traitée par l'hydrate de soude, qui se teignent en rouge ou en jaune, comme il a été déjà dit, chauffés avec de l'acide sulfurique produisent une odeur différente, ce qui indique aussi que ce n'est que le constituant qui se

teigne en bleu qui a la propriété de produire cette odeur de pu-naïse.

Ayant ces faits en vue, je ne puis douter qu'une certaine transformation chimique des corps aromatiques stables et sans odeur en substances volatiles doit avoir lieu pendant la transformation de l'amidon en sucre et que la formation du sucre reste dans un rapport de cause à effet avec la dite transformation des constituants aromatiques. Car, ayant admis que l'hydrolyse de l'amidon est un fait incontestable, on ne saurait pas expliquer en aucune façon ces phénomènes qui se laissent constater, quand on chauffe l'amidon avec l'acide sulfurique.

La conviction que l'amidon qui se teigne par l'iode en bleu se transforme successivement par l'hydrolyse en dextrines qui acquièrent en présence de l'iode des autres teints ou ne se teignent point, dut être aussi ébranlée en moi sérieusement par l'observation que même après un chauffage prolongé de l'empois avec de l'acide sulfurique en présence de l'iode, quand on fait ensuite refroidir le liquide, apparaît toujours d'abord une coloration bleu pâle qui disparaît rapidement, faisant place à un teint, selon le chauffage plus ou moins prolongé, jaune ou brun. Et quand j'ai réussi à constater que la faculté de se teindre par l'iode en bleu, en rouge et en jaune ou l'état incolore sont des signes caractéristiques des constituants contenus dans la fécule tout à fait intacte, l'opinion que la faculté de se teindre autrement qu'en bleu ne se produit que par la transformation de l'amidon, comme d'une combinaison chimique homogène, sous l'action des acides ou des enzymes, ne se laisse plus soutenir.

Je me suis persuadé de la présence dans l'amidon des constituants qui se teignent par l'iode en bleu, en rouge et en jaune dans les observations décrites ci-dessus sur les grains intacts et sur la manière de se comporter de la granulose dissoute, teinte par l'iode en bleu, en présence de l'éther acétique. Mais ma granulose ayant été une substance séparée de la fécule à l'aide de l'hydrate de soude en solution concentrée, pour écarter la supposition que les constituants qui se teignent en jaune et en rouge se soient formés sous l'action de la lessive et que la fécule ne les contînt pas, j'ai tenu pour nécessaire de répéter les mêmes recherches sur l'empois ordinaire. Les résultats de ces nouvelles expériences étaient les mêmes. L'empois filtré teint par l'iode en bleu et agité ensuite avec de l'é-

ther acétique, se séparait en deux couches, la supérieure jaune et l'inférieure teinte en bleu plus pur. Et le liquide de dessous ayant été versé, après une agitation prolongée avec des quantités renouvelées d'iode et d'éther acétique, dans une capsule, on pouvait observer pendant un certain temps, jusqu'à ce que le reste d'éther se soit évaporé, dans le liquide bleu quelques petites boules rouge pur y nager. Après l'évaporation de l'éther ces boules ont disparu, mais dans le liquide évaporé dans la capsule on trouvait toujours au milieu une tache rouge et à la périphérie du fond une bordure étroite rouge. La tache de milieu contenait toujours des petits cristaux incolores en forme d'aiguilles libres ou unis en agrégats. Les recherches exactes sur ces aiguilles sont en train de se faire, mais j'ai déjà à présent le droit de dire, que ces aiguilles ressemblent à des cristaux qui se forment dans des gouttes desséchées d'une dextrose de commerce (donc pas tout à fait pure).

Or, comme je m'en suis persuadé, l'iode en présence de l'éther acétique est un excellent réactif pour séparer les constituants d'amidon qui se teignent différemment par l'iode de ceux qui ne se teignent pas. Je ne puis m'expliquer autrement cette action de l'iode qu'en supposant que dans les constituants qui se teignent en présence de l'iode, à cause de l'attraction très avide de l'iode, diminue cette grande faculté d'adhésion qui distingue ces corps. L'absorption de l'iode étant très intensive et la quantité d'iode absorbé bien considérable, je ne suppose pas que l'iode puisse former avec des constituants absorbants des combinaisons chimiques ayant une constitution invariable, de même qu'il me paraît invraisemblable, eu égard à mes observations nombreuses, que les constituants d'amidon qui absorbent l'iode puissent former dans la fécule des combinaisons chimiques avec la substance que l'iode ne teint pas (l'hydrocarbure). Cette dernière supposition est entre autres contestée par le fait que, quand la solution de ma granulose dans l'eau s'est desséchée dans un verre étroit, et quand on y verse un peu d'eau, décante après un temps bien court le liquide qui se teigne avec l'iode en bleu et le chauffe avec de l'acide sulfurique, alors l'odeur caractéristique susmentionnée apparaît, la faculté de se teindre en bleu disparaît, mais le liquide, même après un chauffage très prolongé, n'acquiert pas la puissance de réduire la liqueur de Fehling. Il faudrait en conclure, que le constituant caractérisé par le teint bleu en présence de l'iode a une tendance évidente à se réunir

pendant le desséchement sur la surface, et cette conclusion trouve l'appui dans toutes mes observations microscopiques.

Pour pouvoir expliquer mes observations propres sur la nature chimique et la structure de l'amidon, en reconnaissant la nature hydrolytique du processus de la transformation de l'amidon en sucre comme un fait prouvé et incontestable, je ne devrais qu'admettre, que la partie soluble d'amidon est un mélange de quelques hydrocarbures solubles (dextrines) préexistantes qui se transforment par l'hydrolyse successivement en sucre. Une pareille hypothèse ne serait pas cependant d'accord avec mes observations nombreuses sur l'influence des matières tanniques sur les hydrocarbures, de même qu'elle ne pourrait me fournir une explication satisfaisante de la structure stratifiée ou radiale propre aux grains d'amidon. Il y faut aussi ajouter qu'ayant admis l'existence dans l'amidon des plusieurs combinaisons différentes hydrocarburées je ne saurais rien dire sur leur rôle physiologique. Et, tout au contraire, pour considérer l'amidon comme des matériaux de réserve, composés d'une part de substances hydrocarburées et de certaines substances tanniques de l'autre, savoir comme une sorte de mélange avec caractère d'un glucoside, m'autorisent les recherches sur le rôle des tannins dans la vie des plantes, que je poursuis et que je me propose de publier prochainement. Quant à la transformation de l'amidon en sucre il me faut encore constater que la différence trouvée dans la composition élémentaire de l'amidon et de la glucose, qui est tenue pour preuve de la nature hydrolytique de la formation de la glucose, peut être expliquée complètement par la différence qui existe dans la formule chimique du sucre réducteur et de ces corps tanniques, qui doivent être décomposés ou séparés pour que l'amidon puisse se transformer en sucre.

Je me réserve pour les recherches prochaines l'explication exacte de cette question importante. A présent il convient encore de faire remarquer que je vois déjà aujourd'hui une différence cardinale dans le mode d'action pendant la transformation de l'amidon par les acides et par les enzymes. Sous l'influence des acides les constituants qui se teignent par l'iode subissent une destruction. Et l'action des enzymes doit sans aucun doute consister dans une séparation des mêmes constituants, car j'ai des motifs importants pour admettre que ces constituants sont bien nécessaires à la plante pour la formation des tissus.

Résumé.

En présentant les résultats, que j'ai obtenus dans mes recherches sur la nature de l'amidon, j'ai pris principalement en considération les observations concernant l'amidon de pomme de terre, pour éviter l'accumulation de trop de détails. J'ai étendu cependant mes investigations sur l'amidon d'autres plantes et surtout sur celui de froment, de riz et de sorgho glutineux. La conformité complète de toutes mes observations m'autorise à en tirer des conclusions suivantes:

1. L'amidon qui s'emmagazine dans les plantes sous la forme des grains ne présente pas une combinaison chimique homogène, mais est un mélange, ayant une nature colloïdale, selon toute probabilité du sucre réducteur avec des substances aromatiques apparentées à des tannins, c'est-à-dire une certaine sorte de glucoside.

2. L'amidon qu'on trouve dans les chloroplastides, dans les leucoplastides et dans le contenu des cellules, enfin sous la forme des grains extraits des tissus peut différer par la composition chimique, des couches périphériques surtout.

3. La coloration de l'amidon en présence de l'iode a lieu grâce à la présence des corps aromatiques, dont l'un se teint en bleu, l'autre en rouge et le troisième en jaune.

4. La structure stratifiée des grains d'amidon est la conséquence de la séparation, pendant la consolidation du mélange liquide, des particules d'hydrocarbure et de substance colloïdale des tannins, et de leur réunion dans des couches différentes, alternatives. La formation d'une pareille structure, de même que de la structure radiale, est un phénomène physique et non physiologique.

5. L'amidon appelé rouge, contenu dans le sorgho glutineux et dans plusieurs autres plantes, ressemble par la nature chimique à l'amidon ordinaire et ne diffère que par une quantité plus considérable de matières tanniques qui se teignent en rouge en présence de l'iode.

6. La transformation de l'amidon en sucre n'est pas un processus hydrolytique, mais consiste en une séparation du sucre des substances aromatiques qui se teignent en présence de l'iode ou ne prennent aucun teint. Les acides transforment l'amidon par la décomposition de ces corps, les enzymes probablement par leur séparation.

7. Les dextrines obtenues par la précipitation de l'empois trans-

formé partiellement ne sont pas, de même que l'amidon, des combinaisons hydrocarburées et se distinguent de l'amidon par le manque de la substance se teignant en bleu ou par le manque des substances aptes à prendre un teint quelconque en présence de l'iode.

Les résultats rapportés dans cet ouvrage, qui autorisent les conclusions résumées ci-dessus, ne constituent qu'une partie de mes recherches, qui embrassent un champ beaucoup plus étendu et ne sont pas encore sur tous les points achevées. Dans ces recherches d'une part je me suis proposé d'étudier le rôle physiologique des constituants découverts dans l'amidon et d'autre part j'ai tâché d'apprendre avant tout la nature chimique des autres matières apparentées à l'amidon.

Dans la première direction mes recherches sont déjà si avancées, que le rôle important des substances tanniques dans l'économie des plantes est pour moi indubitable. Et quant aux recherches sur la nature des autres hydrocarbures, je puis déjà aujourd'hui affirmer, en m'appuyant sur les recherches microchimiques préliminaires, que la cellulose, l'inuline et le glycogène ne sont pas des substances homogènes, mais des mélanges colloïdaux de la même espèce que l'amidon. J'espère que je pourrai bientôt publier les résultats de ces nouvelles recherches.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostańskiego.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

15 Kwietnia 1907.

PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873 — 1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to. vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochanovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV, Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actuum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570, ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksa commentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus professorum S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokołowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XIV, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vładisl. et Cracov. epistolae ed. Wislocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawné prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) in 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX, 8-vo, 1889. — 8 k.

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III, VI—XXXIII, 67 planches, vol. I, II, IV, V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świątek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historia jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historii polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hołne Wronski, jego życie i dzieła.« (*Hołne Wronski, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1889. — 4 k.

506.486
N° 4.

AVRIL

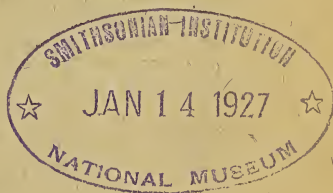
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITE
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT : S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE :

(§ 2). L'Académie est placée, sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes :

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. Joseph Rostański,
Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 4.

Avril

1907.

- Sommaire:** 15. M. HUGO ZAPAŁOWICZ. Revue critique de la flore de la Galicie, IX partie.
16. M. ST. SASKI. Sur les microbes anaérobies dans les tissus normaux.
17. Mlle GIZELA GOLDFINGER. Sur le développement des sacs lymphatiques dans les membres postérieurs de la Grenouille.
18. M. L. GRABOWSKI. Sur les erreurs physiologiques dans les mesures astronomiques faites au moyen de micromètres d'occultation.
19. M. E. PIASECKI. Contribution à l'étude des lois du travail musculaire volontaire.
20. M. LADISLAS NATANSON. Sur la théorie électro-magnétique de la dispersion et de l'extinction dans les corps gazeux.
-

Séance du lundi 8 Avril 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

15. M. HUGO ZAPAŁOWICZ m. c. **Krytyczny przegląd roślinności Galicyi, część IX.** (*Revue critique de la flore de la Galicie, IX partie*).

L'auteur traite dans cette partie les dernières espèces des Salicaceae, ensuite les familles des Urticaceae, Moraceae, Ulmaceae et à la fin les espèces du genre Rumex. Parmi les nouveautés, signalons Rumex carpaticus et la forme hybride bien intéressante: Rumex acetosa $\times$ alpinus.

Rumex carpaticus m. (n. sp.).

Caulis 45—87 cm altus, pro altitudine robustus, ad 6 mm crassus, profundius striatus, pro parte distincte angulatus; folia tenuia, minus tamen quam in R. arifolio, omnia exacte cordato ovata, inferiora 5.5—7.5 cm longa 5.1—5.5 cm lata, ad 11 cm longa 6 cm lata, superiora sensim minora, 3.8—7.5 cm longa 3.5—5.3 cm lata, breviter petiolata suprema sessilia, folia inferiora apice rotundata superiora obtusa, lobis rotundato obtusis, nervis prominentibus, folia caulina valde distantia, plerumque 3 tantum; inflorescentia ramosa, plus minus conferta et densiflora, 14—20 cm rarius ad 30 cm longa, rami magis approximati, ascendentes, 3—9 cm tantum longi, semper par-

tim saltem ramosi vel multiramosi et fasciculati, 1—3 rami inferiores foliolo fulti; perigonii fructiferi phylla interna orbicularia, 2·5—3 mm longa, aequilata, basi leviter cordata vel subtruncata aut rotundata, reticulato venosa, venis prominentibus, basi callo parvo deflexo instructa; externa 1·2—1·3 mm longa, subnaviculariformia, evidenter paulo latiora quam in praecedente, refracta; nux ad 2·2—2·3 mm longa, nigra; pedunculi ad 4 mm longi, semper distincte sub medio, paulo inferius quam in *R. arifolio*, articulati; ochreae verosimiliter ab eis *R. arifolii* diversae, in vivo diligenter observandae.

De cetero ut in affini *R. arifolio*, a quo caule crassiore, foliis omnibus cordatis, obtusis, inflorescentia supramosa densiflora et floribus nucibusque minoribus optime differt. Crescit tantum in Carpatibus orientalibus, ubi praecedentis vicem explet.

R. acetosa × *alpinus*. *R. babiogorensis* m. Exemplum feminineum, deflorescens, 34 cm altum, unicaule, caulis crassiusculus, pro parte purpureus; folia compacta, basalia et caulina inferiora longe petiolata, sagittato oblonga, 3·1—5·2 cm longa, 1·9—2·2 cm lata, apice obtusata, lobis latis brevibus partim paulo hastato patentibus, superiora sensim angustiora, hastato lanceolata; inflorescentia brevis, conferta, 9·5 cm longa, densiflora, rami crassiusculi simplices, breves, ad 3·5 cm longi, propter verticillos valde approximatos racemis densis similes, inferiores paucis foliolis anguste lanceolatis vel linearibus fulti, tota inflorescentia diminutam inflorescentiam *R. alpini* praesentans; perigonii deflorati phylla interna subrotunda, 4—4·5 mm longa, 3·5—4 mm lata, basi leviter cordata vel subtruncata, ecallosa; externa circ. 1·2 mm longa, subnaviculariformia, pro parte refracta; nux juvenilis 3 mm longa; pedunculi versus medium articulati, ad 5 mm longi; pedunculi ac flores pro parte purpurei.

Foliis, perigonii phyllis externis, pedunculis et statura humiliore *R. acetosae*, inflorescentia densiflora, perigonii phyllis internis et nucibus *R. alpino* propior.

In prato subalpino montis Babia Góra Carpatorum occidentalium.

16. M. ST. SASKI. O beztlenowcach w tkankach ustroju prawidlowego. (*Über anaërobe Mikroben in normalen Körpergeweben*). (*Sur les microbes anaërobie dans les tissus normaux*). Mémoire présenté par M. M. Siedlecki m. c.

Aus zahlreichen, bisherigen Untersuchungen über den Keimgehalt normaler Körpergewebe ergibt sich, daß die Organe in ihrem Inneren bei sonst normalem Zustande des Organismus nicht selten Mikroben enthalten können. Diese Untersuchungen beziehen sich vorzugsweise auf strikte, bezw. fakultative Aërobien. Das diesbezügliche Verhalten der Anaëroben wurde aber bei solchen Untersuchungen nur in recht geringem Maße berücksichtigt. Da also diese Frage noch ziemlich offen stand, hat der Verfasser eine Reihe von Versuchen zu ihrer Klärung angestellt, um zu ermitteln, ob normale Körpergewebe auch lebensfähige, streng anaërobe Mikroben beherbergen können. Die Versuche des Verfassers wurden an gesunden Meerschweinchen und Mäusen gemacht, in deren Organen keine makroskopischen, pathologischen Veränderungen bestanden.

Die Anordnung der streng aseptisch ausgeführten Versuche war folgende: das Versuchstier wurde auf ein Brett gespannt, die Hare von Thorax und Bauch abgeschoren und der ganze Rumpf mit Wasser und Seife und später mit Sublimatlösung abgespült.

Nachdem das Tier mit einer Mischung von Chloroform, Äther und Alkohol narkotisiert war, wurde ihm die Haut vom Halse bis zu der Symphyse aufgeschnitten und abpräpariert, die Bauchmuskeln gründlich abgesengt und die Bauchhöhle geöffnet. Alsdann wurden Organstücke entnommen, deren Oberfläche der Wirkung der Flamme eines Bunsen-Brenners kurze Zeit ausgesetzt und unmittelbar in Röhrchen mit Peptonbouillon gebracht. Es wurden die Stücke gewöhnlich nicht zerkleinert, nur größere Organstücke, resp. ganze Organe, z. B. Mäusenieren, wurden im oberen Teile des Röhrchens mit einer Schere in zwei Hälften zerschnitten.

Die Entnahme der Organstücke, bezw. der Organe der Bauchhöhle, geschah in nachstehender Reihenfolge: Mesenterialdrüsen (nur bei Meerschweinchen), Milz, Nieren, Leber; darnach wurde die Galle und der Urin mittels steriler Pipetten entnommen, welche nach Thermokauterisierung der Oberfläche der betreffenden Organe eingestochen wurden. Alsdann wurde der Thorax nach genauer

Kauterisierung der Schnittfläche geöffnet. Es wurden aus der Brusthöhle bei Meerschweinchen Bronchialdrüsen, kleine Stückchen von beiden Lungen und das Herzblut, bei Mäusen ebensolche Lungenstücke und das ganze mit Blut gefüllte Herz zur Verimpfung entnommen. In einigen Versuchen wurden außerdem Stücke von tiefliegenden Hüftmuskeln nach Abbrennung der oberflächlichen Partien ausgeschnitten.

Schließlich wurde der Femur reseziert, von Muskeln und Periostium befreit, mit absolutem Alkohol benetzt, der Alkohol verbrannt, die Epiphysen mit einer scharfer Schere abgeschnitten, um das Knochenmark mit dem Nährboden in Kontakt zu bringen, der Knochen danach noch mehrmals durch eine Bunsenflamme gezogen und schließlich in Bouillon gebracht.

Die Größe der entnommenen Organstücke betrug ungefähr 0.5 cm bis 1 cm. Im ganzen wurden 20 Tierexperimente und zwar 10 an Meerschweinchen und 10 an Mäusen angestellt.

Zur Kultivierung der in den untersuchten Geweben eventuell enthaltenen Anaëroben hat sich Verfasser hauptsächlich der sich aus den Untersuchungen von Tarozzi und Wrzosek ergebenden Methoden bedient. Beide haben nämlich nachgewiesen, daß sich strenge Anaëroben bei freiem Luftzutritt in flüssigen Nährböden in Gegenwart von sterilen Tiergeweben entwickeln können. Die genannte Eigenschaft der strengen Anaërobien erleichtert außerordentlich deren Kultur aus Geweben. Es sind namentlich dazu keine speziellen Kulturmittel nötig, da sich die anaëroben Mikroorganismen gleich den aëroben in gewöhnlicher Bouillon mit dem versenkten Organstücke genügend entwickeln. In vier Versuchen wurde ausschließlich diese Methode angewendet. In den übrigen wurden außer ihr noch andere für Züchtung der Anaërobien übliche Methoden angewendet. Es wurden nämlich in fünf Versuchen Bouillonröhrchen, bezw. Petrische Schalen mit Organstücken in einen Botkin'schen Apparat in Wasserstoffatmosphäre gebracht. In elf Versuchen wurden die Organstücke in Bouillon mit Paraffin überschichtet verimpft. Blut, Galle und Harn wurden stets auf diese Weise verimpft.

Nach der Impfung wurden die Bouillonröhrchen im Brutschranke bei 37° C 10 bis 14 Tage lang beobachtet. Falls in einem Röhrchen Bakterienwachstum eingetreten war, wurden die Keime mikroskopisch und kulturell auf Aërobiose, resp. Anaërobiose unter-

sucht. Es sei erwähnt, daß das Wachstum der Mikroben aus den Organstücken nicht immer durch Trübung des Nährbodens sich kundgab. In einigen Fällen, nämlich bei Anaëroben, konnte dies nur durch mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes, der sich üppig aus den Gewebeflocken bildete, und durch nachträgliche Kultur festgestellt werden.

Für die ganze Dauer eines jeden Versuches wurde in der Nähe des Operationsfeldes eine Agarplatte aufgestellt, um den Keimgehalt der Luft während des Versuches zu kontrollieren und Anhaltspunkte zu gewinnen, ob nicht etwa Verunreinigungen aus der Luft ausgeschlossen werden sollten. Die Ergebnisse dieser Versuche waren folgende: Wie bereits erwähnt wurden im ganzen 20 Tierexperimente angestellt und von diesen 40 Stück Leber, 33 Stück Milz, 38 Stück Nieren, 26 Stück Knochen mit Mark, 30 Stück Lunge, 12 Mesenterialdrüsen, 10 Bronchialdrüsen, 4 Stück Muskeln, 12 Stück Herz, 11 Portionen Blut, 9 Portionen Harn und 8 Portionen Galle bakteriologisch untersucht. Von drei Tieren erwiesen sich alle Organe vollkommen keimfrei. Als nicht steril erwiesen sich Leber von 5 Tieren, Milz von 2 Tieren, Nieren von 5 Tieren, Mesenterialdrüsen von 4 Tieren, Lungen von 8 Tieren, Bronchialdrüsen von 2 Tieren, Knochen von 7 Tieren, Muskeln von 1 Tiere. Herz, Blut, Galle und Harn blieben stets steril.

Die Zahl der aus einzelnen Organen gezüchteten Bakterienstämme und deren Aërobie, resp. Anaërobie ist in nachstehender Tabelle dargestellt:

	Total.	streng aërob.	fakult. anaërob.	streng anaërob.
Leber	7	1	3	3
Milz	2	1	1	—
Nieren	6	—	4	2
Mesenterialdrüsen	5	1	2	2
Lunge	8 u. 1 Schimmelpilz	2	5	1
Bronchialdrüsen	1 u. 1 Schimmelpilz	1	—	—
Knochen	9	1	6	2
Muskeln	1	1	—	—
	39 u. 2 Schimmelpilze	8	21	10

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß im ganzen aus den Organen 39 Bakterienstämme und 2 Schimmelpilze gezüchtet worden sind. Diese Bakterien zerfallen auf grund ihres Verhaltens

zum Sauerstoff in drei Gruppen: die zahlreichste Gruppe bilden fakultative Anaërobien, nämlich 21 Stämme, also 53·8% der Gesamtzahl der gezüchteten Stämme; die zweite Gruppe bilden streng anaërobe Mikroben: 10 Stämme, d. h. 25·6%; an dritter Stelle stehen strenge Aërobien, deren Anzahl acht, 20·5% der gesamten Zahl der gezüchteten Stämme ausmacht. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß unter den zehn gezüchteten strengen Anaërobien sich sechs aus Organstücken, die in gewöhnliche Bouillon bei Luftzutritt verimpft worden waren, entwickelten, drei Kulturen entstanden aus Organstücken in Bouillon mit Paraffin überschichtet und eine Kultur stammte aus einem Bouillonröhrchen, das in Wasserstoffatmosphäre gebracht worden war.

Was die Art der gezüchteten Anaërobien anbetrifft, so waren es in einem Falle außerordentlich kleine Streptokokken, in allen übrigen Fällen nicht näher bestimmte, verschiedenartige Stäbchen. Zwei von ihnen (aus Mesenterialdrüsen eines und desselben Tieres gezüchtet) stellten sich als ziemlich große, den Tetanusbazillen ähnliche Stäbchen mit Endsporen dar.

Sämtliche aus den Organstücken gezüchteten Keime erwiesen sich bei näherer Untersuchung als nichtpathogen für Mäuse.

Bezüglich der Herkunft anaërober Mikroben, die in den Geweben gefunden worden sind, spricht der Verfasser die Meinung aus, man könne auf grund bisheriger Untersuchungen auf betreffendem Gebiete annehmen, daß die Anaërobien den Aërobien analog wahrscheinlich meistens aus dem Darmkanal in die inneren Organe eindringen.

Es führen also die Ergebnisse der Untersuchungen des Verfassers zu dem Schlusse, daß in den Geweben normaler Meerschweinchen und Mäuse neben aëroben Mikroben und fakultativen Anaërobien auch strenge Anaërobien vorkommen können.

Wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß anaërobe Mikroben nur in sehr geringer Anzahl in der Luft vorkommen, bilden die vorliegenden Untersuchungen eine recht starke Stütze für die aus den bisherigen, aëroben Mikroben betreffenden Untersuchungen sich ergebende Behauptung, daß die Gewebe eines normalen Organismus nicht immer keimfrei sind.

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie
der Jagellonischen Universität in Krakau.

17. Mlle GIZELA GOLDFINGER. O rozwoju worków limfatycznych w tylnych odnóżach żaby. (*Über die Entwicklung der Lymphsäcke in den hinteren Extremitäten des Frosches*). (*Sur le développement des sacs lymphatiques dans les membres postérieurs de la Grenouille*). Mémoire présenté par M. H. Hoyer m. c.

(Planche X).

Über die Entstehung und Entwicklung des Lymphgefäßsystems sind in der Literatur nur wenige Angaben zu finden. Verhältnismäßig am meisten ist das Lymphgefäßsystem der Amphibien bearbeitet worden; indessen fehlen auch hier genauere Angaben über die Entwicklung der subkutanen Lymphsäcke, die beim erwachsenen Frosche einen so außergewöhnlichen und in keiner anderen Tiergruppe beobachteten Entwicklungsgrad erreichten. An diese Aufgabe machte ich mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Hoyer iun. in seinem Laboratorium und unter seiner Leitung, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

In der vorliegenden Arbeit suchte ich vor allem die Frage zu entscheiden, auf welche Weise die subkutanen Lymphsäcke in den sich entwickelnden Gliedmaßen des Frosches entstehen. Sind diese Säcke nur eigenartig veränderte und in diesem Fall mit Klappen versehene Lymphgefäße, oder sind es Gebilde *sui generis*? Da die vorderen Gliedmaßen der Froschlarven wegen ihrer versteckten Lage zu einer derartigen Untersuchung wenig geeignet sind, beschränkte ich mich auf die Verhältnisse in den hinteren Gliedmaßen der Froschlarve der *Rana temporaria*, in der Voraussetzung, daß das Entwicklungsprinzip sich in allen Körperteilen auf eine und dieselbe Weise äußere. Zur Untersuchung des Lymphgefäßsystems bediente ich mich der Injektionsmethode mit wasserlöslichem Berlinerblau. Es wurden Froschlarven auf verschiedenen Entwicklungsstufen untersucht, mit den Stadien angefangen, wo die hinteren Gliedmaßen der Froschlarve in Gestalt von kleinen Höckern zu beiden Seiten der Schwanzwurzel heraustreten, bis zu ihrer Umbildung in Extremitäten. Ich ging dabei in folgender Weise vor: Mit Benutzung des binokulären Mikroskopes stach ich mittels einer zarten, in ein haarfeines Ende ausgezogenen Glaskanüle, welche mit Lösung von Berlinerblau gefüllt war, den Flossensaum an, führte die Kanüle in ein entsprechendes Lymphgefäß ein und injizierte

die Lymphgefäße unter dem Drucke der ausgeatmeten Luft. Es füllten sich die Lymphgefäße an der Schwanzwurzel, und von hier aus gelangte die Injektionsmasse in die Extremitäten. Das richtige Maß des angewandten Druckes wurde mit der Zeit durch Übung gewonnen: war der Druck zu gering, so gelangte die Masse nicht in die Extremitäten, oder füllte die Gefäße nur unvollständig, bei zu starkem Drucke beobachtete ich mehrmals Extravasate von unregelmäßiger Gestalt an den Enden der Gefäße. Bei derartiger Anordnung des Injektionsverfahrens ist ein übermäßig starker Druck überhaupt nicht möglich, da man mit Mund nicht imstande ist, einen großen Druck auszuüben und da ferner die Masse dem geringeren Widerstande folgend in die größeren Gefäße des Rumpfes abfließt. Um von vornherein alle Zweifel auszuschließen, daß es sich bei meinen Injektionen um Blutgefäße handle, füge ich zur Veranschaulichung des Blutgefäßsystems in der hinteren Extremität Fig. 1 bei, welche die Unterschiede zwischen Blut- und Lymphgefäßen ohne weiteres erkennen läßt.

Abgesehen davon, daß die Topographie dieser beiden Systeme eine grundverschiedene ist, kann man die Gestalt der Blutgefäße aus ihren geradlinigen Konturen sofort erkennen, welche in den Lymphgefäßen ganz unregelmäßig und wie von einer unsicheren Hand gezeichnet sind. Daß es sich bei meinen Lymphgefäßinjektionen um keine Extravasate handelt, beweist uns die Stätigkeit und Regelmäßigkeit der durch Injektion erhaltenen Bilder, sowie die Kontrolle derselben an histologischen Querschnitten. Im ersten Stadium, wo die hinteren Extremitäten am Schwanzansatz als kleine Höcker sichtbar werden, ließen sich darin noch keine Lymphgefäße nachweisen. Wenn die hinteren Extremitäten in Form von am freien Ende abgeplatteten Stümpfen hervorgewachsen sind, lassen sich im Schwanz der Froschlarven Lymphherzen- und Gefäße injizieren; auch werden bereits in der Bauchwand einzelne Lymphgefäße sichtbar. In die Gliedmaßen dringt jedoch die Injektionsmasse noch nicht ein. Auch fand ich keine Spur von Lymphgefäßen in den Schnitten, welche ich von den in dem oben erwähnten Entwicklungsstadium begriffenen Gliedmaßen anfertigte. Erst in einem etwas späteren Stadium, wenn die Extremität nur unbedeutend größer geworden ist und am freien Ende sich zu verbreitern und abzuplatten beginnt, d. h. also dann, wenn aus dem bisher noch undifferenzierten Embryonalgewebe sich die Zehen zu bilden an-

fangen, füllt die Injektionsmasse ein zartes Gefäß. Dieses zweigt sich von einem dickeren Lymphgefäß in der Bauchwand ab und erstreckt sich bis zum Ansatz der Extremität an ihrer Außenseite, wie man es auf Fig. 2 sieht. Sobald die Entwicklung der Extremität soweit fortgeschritten ist, daß an ihrem freien Rande eine wellige Linie die Zehen anzudeuten beginnt, sieht man an der Außenseite der Extremitätenbasis ein oder zwei Gefäße, die sich von dem schon oben erwähnten Bauchlymphgefäß abzweigen; Fig. 3. Die feinen Gefäßchen bilden laterale Ausbuchtungen, gleichsam Knospen. Diese Gefäßchen besitzen an ihren proximalen Enden ein größeres Kaliber als an ihren distalen. Die nächste Fig. 4 stellt eine etwas vorgerücktere Entwicklungsstufe dar, hier sehen wir jene Lymphgefäße bereits verzweigt und untereinander durch laterale Sprossen zu einem zarten Netze verbunden. In dem folgenden, von mir untersuchten Stadium Fig. 5 ist das Netz im Oberschenkel schon bedeutend größer geworden; von da erstrecken sich einige Gefäße in den Unterschenkel, wo sie ebenfalls ein Netz von nur spärlichen Maschen bilden; von diesem Netz aus hat sich noch ein Gefäß injiziert, welches die Strecke durchläuft, an der wir beim erwachsenen Frosche das Ligamentum annulare calcanei finden. Dasselbe beginnt, sich an der Außenseite, respektive der späteren Dorsalseite des Fußes zu verzweigen und seine Abzweigungen verlängern sich in der Richtung der sich ausbildenden Zehen. Vergleichen wir dieses letzte Stadium mit dem nächstfolgenden, in Fig. 6 abgebildeten, so fällt uns sofort der große Fortschritt in der Entwicklung des subkutanen Lymphgefäßsystems auf. Jenes zarte Netz im Oberschenkel hat sich bedeutend ausgedehnt, seine Gefäße sind breiter und die Maschen dicker geworden. An einzelnen Stellen berühren sich die Gefäße, ja verschmelzen sogar, indem die Wände zwischen den einzelnen Gefäßen schwinden, wie dies Ranvier bereits beschrieben hat. Auf diese Weise ist nun ein dichtes Netz mit verhältnismäßig kleinen Maschen entstanden.

Gleichzeitig vergrößert sich auch bedeutend das Netz im Unterschenkel und seine Maschen werden ebenfalls kleiner. Dieses Netz steht nun durch ein oder mehrere Gefäße mit den Gefäßen des Fußes in Verbindung, welche sich auf dessen Dorsalseite verzweigen und anfänglich ein zartes, nachher immer größer und dichter werdendes Netz bilden, das bis in die Zehen reicht. Zwischen dem injizierten Netze des Ober- und Unterschenkels, d. h. in der Knie-

gend, sowie zwischen demjenigen des Unterschenkels und des Fußes findet man anfangs eine Unterbrechung in Form eines breiten, sich nicht injizierenden Bandes, durch welches die oben beschriebenen Gefäße auf der Seite der 1. Zehe gewissermaßen sich hindurchzwängen und so eine Kommunikation zwischen den Netzen der entsprechenden Fußabschnitte bilden. Fig. 7 *a* stellt eine weitere Entwicklungsstufe dar; hier ist das Lymphgefäßnetz des Oberschenkels bereits zu einem einheitlichen Sacke zusammengeschmolzen. Zu gleicher Zeit hat sich auch ein fast vollständiger Verschmelzungsprozeß der Lymphgefäße im Unterschenkel vollzogen, so daß nur an drei bis vier Stellen uninjizierte Felder übrig blieben. Auf der Zeichnung sehen wir eine Unterbrechung in der Kommunikation zwischen den Ober- und Unterschenkelsäcken der Außenseite. Eine Verbindung besteht nur an der Innenseite in Gestalt eines verhältnismäßig breiten Gefäßes, welches vom Oberschenkel durch die Fossa poplitea in den Unterschenkel verläuft, wie dies in Fig. 7 *b* zu sehen ist. Obwohl der Verschmelzungsprozeß am Fuße inzwischen bedeutend vorgerückt ist, kommt es dort doch noch nicht zur Ausbildung eines einheitlichen Sackes; das in die Zehen sich erstreckende Netz stellt sich in jeder derselben als ein breites, gleichsam einheitliches Gefäß dar. Es gelang mir nicht, die in der Schwimnhaut verlaufenden Gefäße zu injizieren, hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil der Injektionsdruck zu gering war. Bei einer anderen Froschlarve, welche sich auf einer ähnlichen Entwicklungsstufe befand, injizierten sich in der Spitze der dreieckigen Schwimnhaut breite Gefäße, die beim reifen Tier gegen den Rand der Schwimnhaut in ein zartes Lymphgefäßnetz übergehen. Mittels dieser breiten Gefäße kommuniziert also das Lymphgefäßnetz der Schwimnhaut direkt mit den Säcken, beziehungsweise mit den Gefäßen in den Zehen und durch diese mit dem dorsalen Metatarsalsacke. Dieses Stadium veranschaulicht Fig. 8. Injizierte ich weiter entwickelte Extremitäten, so erhielt ich vollständig einheitliche, mit Farbstoff gefüllte Säcke und betrachtete daher die Entwicklung der subkutanen Lymphsäcke als beendet. Es sei noch bemerkt, daß jene Lymphgefäßnetze keine regulären, in sich geschlossenen Netze sind, da von den Gefäßen des Netzes seitliche, wahrscheinlich blind endigende Fortsätze sich abzweigen, wie dies Langer und andere an sich entwickelnden Lymphgefäßen in ande-

ren Körperteilen bereits beobachtet haben. Wie ich vermute, stellen diese Fortsätze knospende Lymphgefäße dar.

Jene Bänder, welche an der Grenze des Ober- und des Unterschenkels wie auch zwischen dem Unterschenkel und dem Fuße erwähnt wurden, reduzieren sich im Laufe der Entwicklung der Lymphsäcke zu schmalen Septen und bilden im definitiven Stadium das Septum annulare genus und Septum an. calcanei.

Die oben beschriebene Entwicklung betrifft die Außenseite, resp. nach beendeter Biegung und Drehung des Knie- und Fußgelenkes, die Dorsalseite der hinteren Extremität. An der Innen- und der Plantarseite vollzieht sich die Entwicklung der Säcke im Prinzip in derselben Weise. Von dem unteren Lymphgefäß des Schwanzes, d. s. Vas lymphaticum caudale inferius der Froschlarve, geht nämlich nach der Innenseite des Oberschenkels ein Zweig ab, der nachher in der Extremität denselben Umwandlungen unterliegt wie das Gefäß an der Außen-, resp. an der Dorsalseite der Extremität. Der Unterschied zwischen der Entwicklung der subkutanen Säcke auf der einen und der anderen Seite beruht lediglich darauf, daß die Lymphgefäße der Innenseite etwas später im Oberschenkel erscheinen als an der Außenseite. und ferner, daß zwischen dem Unterschenkelsacke Saccus cruralis und dem plantaren Saccus metatarsalis keine direkte Verbindung besteht; der letztere scheint sich aus einem Lymphgefäß zu entwickeln, welches vom Dorsalsacke des Metatarsus verlaufend über der ersten Zehe auf die Plantarseite einbiegt und hier in einen Sack übergeht.

Die Entwicklung des subkutanen Lymphgefäßsystems wiederholte sich, wie ich dies oben dargestellt habe, in allen von mir untersuchten Fällen mit derselben Regelmäßigkeit. An der Basis der Extremität erscheint anfangs ein einzelnes Gefäß. Dasselbe verzweigt sich, bildet ein anfangs großmaschiges, später immer engmaschiger werdendes Netz. aus dem sich durch Schwund der Maschen schließlich ein einheitlicher, subkutaner Sack entwickelt. Der Prozeß der Einschmelzung der Wandungen und der bindegewebigen Septen in den Lymphgefäßnetzen hört an manchen Stellen auf und hier finden wir bei erwachsenen Fröschen die s. g. Septa intersaccularia, Septen, welche die einzelnen Säcke voneinander trennen. Zur Kontrolle der obigen Befunde untersuchte ich injizierte und nicht injizierte Froschlarven, welche entsprechend fixiert, in Paraffin eingebettet und in Serienschnitte zerlegt worden waren. In

der Schnittserie einer hinteren Extremität, die in bezug auf die Entwicklung der Fig. 2 entspricht, sind außer Ektodermzellen und den sich bildenden Blutgefäßen noch keine Gewebe differenziert; auch finden wir darin keine Spur von Lymphgefäßen, die in Gestalt von Lücken oder Spalten in dem Gewebe erscheinen würden. An Querschnitten injizierter und etwas weiter entwickelter Extremitäten, welche annähernd den in Fig. 3, 4, 5 abgebildeten Stadien entsprechen, sieht man anfangs zwischen der Haut und den tieferen Geweben des Oberschenkels und später auch in weiteren Abschnitten der Gliedmaßen Lymphgefäße mit Injektionsmasse gefüllt; Fig. 9. Je höher die Entwicklungsstadien und je dichter infolgedessen die Lymphgefäßnetze sind, desto zahlreicher sind auch die mit blauer Farbe gefüllten Gefäße; Fig. 10. Man sieht zugleich, daß der Verschmelzungsprozeß der Netze in dem Oberschenkel beginnt, Fig. 11, und sich dann sukzessive auf den Unterschenkel und den Fuß fortsetzt. An nicht injizierten Präparaten befinden sich unter der Haut an den gleichen Stellen wie vorher, regelmäßige Öffnungen mit scharf vom umgebenden Gewebe sich abhebenden Konturen, welche das Lumen der querdurchschnittenen Gefäße darstellen; doch war es mir nicht möglich, die Struktur der Gefäßwände an mittels Hämatoxylin gefärbten Präparaten deutlich zu erkennen. Mit der Entwicklung der Säcke vermindert sich die Zahl der einzelnen Gefäße, wogegen ihr Lumen infolge der Verschmelzung sich vergrößerte, so daß man schließlich an Stelle früherer Gefäße umfangreiche, einheitliche Räume — die Lymphsäcke findet.

Es drängen sich nun folgende Fragen auf: Sind jene Lymphgefäße, aus denen die subkutanen Lymphsäcke entstehen, etwa nur interstitielle Lymphkanäle? Sind sie mit eigenen Wandungen versehen? Und, wenn dem so ist, wie sind die Wandungen beschaffen? Welchen Ursprung haben schließlich diese Gefäße? Die erste der obigen Fragen wurde von verschiedenen Seiten in verschiedener Weise beantwortet; die andere wurde auch öfters aber nur gelegentlich und ziemlich oberflächlich behandelt. Schon im J. 1833 finden wir bei Panizza die Bemerkung, daß die subkutanen Säcke in den Gliedmaßen der Amphibien Lymphsäcke seien, da sie Lymphe enthalten, eine eigene Membran besitzen, welche sie von großen Körperhöhlen trennt, da sie in die Vena cava und subclavia münden und immer auf eine und dieselbe Weise entstehen, näm-

lich aus zarten, mit Ausbuchtungen versehenen Netzen, welche Panizza an injizierten Exemplaren beobachtet hat. Diese Anschauungsweise hatte Veranlassung zu einem heftigen Streite zwischen den Forschern gegeben, unter denen Leydig eine vermittelnde Stellung einzunehmen suchte, indem er annahm, daß bei niederen Wirbeltieren freie Räume im Bindegewebe ohne Begrenzung durch eine differenzierte Membran und vielleicht auch ohne Auskleidung mit Endothel das Lymphgefäßsystem bilden. v. Recklinghausen kommt auf grund eingehender Untersuchungen zu dem Schluß, daß zwischen dem Lymphgefäßsystem der Amphibien und dem der höheren Wirbeltiere kein wesentlicher Unterschied bestehe, da die Eigenschaften der kleineren Gefäße bei den einen und den anderen dieselben seien; eigentliche Unterschiede bestehen erst zwischen den größeren Stämmen höherer Wirbeltiere und den Lymphherzen und -Säcken der Amphibien. Im Jahre 1862 wies v. Recklinghausen nach, daß das ganze Lymphgefäßsystem mit Ausnahme der s. g. Saftkanälchen von Endothel ausgekleidet ist. Fast gleichzeitig mit v. Recklinghausen befaßte sich His mit dem Problem des Lymphgefäßsystems und gelangte zu Resultaten, die sich mit denjenigen v. Recklinghausens decken. Nach His entbehren nämlich die s. g. Lymphgefäßwurzeln eigener Wandungen und sind gewissermaßen in die umgebenden Gewebe eingelassen; nur den die Lymphe abführenden Kanälen erkennt er eine eigene Membran zu. In der Polemik mit v. Kölliker, nach welchem die Lymphgefäße im Froschlarvenschwanz mit eigenen, aus Bindegewebszellen bestehenden Wandungen versehen sind, äußert His die Meinung, dieselben wären nur Parazellular- und nicht Intrazellulargänge. Einige Jahre nachher wies Langer nach, daß sowohl die Lymphgefäße, wie auch die Lymphkapillaren im Froschlarvenschwanz eigene Wandungen besitzen. Doch vermochte Langer nicht nachzuweisen, daß die dem Gefäßlumen zugekehrte Wand mit Epithel bedeckt ist. Dieser Nachweis gelang ihm nur für die Röhren des subkutanen Lymphgefäßnetzes in der Bauchwand. Er setzt jedoch voraus, daß auch die Schwanzgefäße ein solches Epithel besitzen. Jourdain behauptet, daß gleichzeitig mit dem Auftreten der vorderen und der hinteren Extremitäten bei Froschlarven in denselben auch die subkutanen Lymphsäcke erscheinen. Sehr wichtig sind die Arbeiten Ranvier's über Lymphgefäße niederer und höherer Wirbeltiere wie auch über die Entwicklung der subkutanen Lymph-

säcke des Frosches. Indem Ranvier die subkutanen Lymphsäcke in den hinteren Froschextremitäten mit Berlinerblau injizierte, bemerkte er, daß die Injektionsflüssigkeit in die Haut zwischen den Zehen eindringt und darin ein feines Netz ausfüllt, was schon vor ihm sein Schüler Tarchanoff bemerkt hatte. Vor Ranvier und Tarchanoff hatten bereits v. Recklinghausen und Langer diese Netze gekannt. Ranvier und Tarchanoff hielten anfangs jenes Netz für ein Netz von Hautlymphgefäßen. Erst einige Zeit darauf überzeugte sich Ranvier, daß man mit einem subkutanen Netz zu tun hat. Er faßt es daher als eines der Stadien auf, in denen die Entwicklung der subkutanen Lymphsäcke innegehalten hat. Die Entwicklung der Lymphsäcke findet nach Ranvier in folgender Weise statt. Die Lymphkanäle, die unter der Haut verlaufen, verzweigen sich hier durch Knospenbildung. Durch Vereinigung der Zweige entsteht ein dem in der Schwimmhaut vorhandenen ähnliches Netz. In dem Maße, wie die Kanälchen sich ausbreiten, erfolgt deren Verschmelzung und zwar in der Weise, daß sich die Kanälchen an den Berührungstellen miteinander vereinigen. Meine Befunde bezüglich der Entwicklung der Lymphsäcke aus Gefäßnetzen bestätigen vollständig diese Ansicht Ranviers. Leider gibt dieser Forscher keine Zeichnungen als Belege für seine Befunde, welche zum Vergleiche herangezogen werden könnten. Über den Ursprung der Lymphgefäße in den Gliedmaßen teilt uns Ranvier jedoch nichts mit. In dieser Hinsicht geben die Arbeiten von Frl. Sabin einen gewissen Aufschluß. Durch Injektion des Lymphgefäßsystems bei sehr jungen Schweineembryonen überzeugte sie sich, daß dieses System vom Venensystem seinen Ausgang nimmt, indem jederseits aus dem Epithel der Halsvenen, nämlich an der Vereinigungsstelle der Vena subclavia und cardinalis ein blind endigender, epithelialer Kanal hervorsproßt; an der Mündung dieser Kanäle in die Venen befinden sich Klappen. Aus diesen zwei Gefäßknospen, nachher auch aus zwei anderen ähnlichen in der Inguinalgegend sprossen gegen die Haut Kanäle hervor, welche sich alsbald zu vier den Lymphherzen ähnlichen Säcken erweitern; aus diesen wachsen dann zahlreiche Lymphgänge in die Haut hinein. Nach der Behauptung der Verfasserin entspricht das Lymphgefäßsystem der Schweineembryonen auf dieser Entwicklungsstufe ungefähr dem Lymphgefäßsystem eines reifen Frosches, dem die Lymphdrüsen fehlen und dessen Lymphgefäße keine Klappen mit Ausnahme ihrer Mündung in die

Venen besitzen. Demnach würde sich das genannte Lymphgefäßsystem durch Sprossung aus dem Venensystem entwickeln und ein vollständig geschlossenes Gefäßsystem darstellen, dessen Endzweige sich baumförmig ausbreiten und blind endigen würden.

Um noch weitere Belege für die Richtigkeit des von mir beschriebenen Entwicklungsganges zu liefern, verfolgte ich die Entwicklung des Lymphgefäßsystems in sich regenerierenden Extremitäten. An Froschlarven von *Rana temp.*, deren hintere Extremitäten in verschiedenem Grade ausgebildet waren, maß ich zunächst die Länge der Extremitäten von ihrer Basis bis ans Ende des Fußes, resp. bis ans Ende der längsten, d. h. der vierten Zehe. Nachdem ich annähernd gleiche Stadien isoliert und in gesonderte Gefäße verteilt hatte, schnitt ich mit einer Schere den Froschlarven je eine hintere Extremität möglichst nahe an ihrer Basis ab, während ich die andere unbeschnitten ließ, um sie mit der operierten vergleichen zu können. Diese Operationsmethode erwies sich trotz des oft starken Blutverlustes als die günstigste. Auch versuchte ich mehrmals mittels eines Haares oder eines Fadens die Gliedmaßen abzuschneiden oder mittels des elektrischen Stromes abzubrennen, doch erwiesen sich diese Methoden weniger vorteilhaft, da die Froschlarven dann meistens zu grunde gingen. Nach einiger Zeit fingen die Froschlarven an, die fehlenden Teile zu regenerieren. Ich injizierte sie dann in der gleichen Weise wie vorher. Die Erfolge waren schwankend. In dem Maße, wie die Regeneration der ganzen Extremität vonstatten ging, entwickelten sich auch die Lymphgefäße. Verließ die Regeneration der ganzen Extremität nicht normal, so waren auch Störungen in der Regelmäßigkeit der sich entwickelnden Lymphgefäße bemerkbar. Meine diesbezüglichen Versuche sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

(Siehe Seite 268—271).

Wie wir aus der oben angeführten Tabelle und aus den Zeichnungen ersehen, vollzieht sich auch in den sich regenerierenden, hinteren Gliedmaßen die Entwicklung der Lymphsäcke auf die nämliche Art, wie in den normalen, d. h. aus Lymphgefäßchen, die immer weiter in die nächstgelegenen Teile der Extremität in der Richtung von der Basis gegen die Peripherie sich erstrecken und sukzessive den Prozeß der Netzbildung und Verschmelzung zu einheitlichen Räumen durchmachen, wie dies auf den Fig. 9, 10, 11 dargestellt

Länge der zu operierenden Extremitäten	Regenerationsdauer	Ergebnisse	Anmerkungen
$1\frac{1}{2}$ mm	7 Tage		Die Wunden haben sich nur mit Haut bedeckt, ohne daß sich der Fuß regeneriert hätte.
$2\frac{1}{2}$ "	7 "	In das Regenerat verlängern sich einige kleine Gefäßchen, welche sich zu verzweigen beginnen. In dem oberen, normalen Abschnitte des Oberschenkels wurde ein dichtes Netz lymphatischer Gefäße injiziert.	Das Regenerat in Gestalt einer kleinen, kegelförmigen, noch nicht abgeplatteten Beinanlage illustriert Fig. 12.
$4\frac{1}{4}$ — $4\frac{1}{2}$ mm	10 "	Im normalen Abschnitt der Extremität wurde ein einheitlicher, subkutaner Sack injiziert; von diesem breiten sich Lymphgefäßchen in das Regenerat aus, wo sie ein Netz zu bilden anfangen.	Dieses Stadium illustriert Fig. 13.
3 mm	14 "	Aus dem normalen Oberschenkelabschnitte, in welchem sich ein einheitlicher Sack füllte, erstrecken sich zahlreiche Gefäßchen in den regenerierten Abschnitt des Oberschenkels und von da in der Richtung des Unterschenkels.	Das Regenerat ist ein sich abplattender Stumpf mit einer deutlichen Zehe.

Länge der zu operierenden Extremitäten	Regenerationsdauer	Ergebnisse	Anmerkungen
5 mm	15 Tage	Im normalen Abschnitt des Oberschenkels ist wahrscheinlich infolge mißlungener Injektion nur ein Gefäß injiziert, welches im regenerierten Teile des Oberschenkels sich in ein kleines Netz ausbreitet; dieses Netz wird durch zwei Gefäße mit einem dickmaschigen Netz am Unterschenkel verbunden und von diesem geht, wie in einer normalen Extremität, ein Gefäß aus, welches im Metatarsus ein ziemlich dichtes Lymphgefäßnetz bildet.	Es wurde eine ziemlich große Extremität mit 5 deutlichen Zehen regeneriert. Dieselbe illustriert Fig. 15.
2 "	16 "	Im normalen Abschnitt des Oberschenkels sieht man ein dichtes, in Verschmelzung begriffenes Netz; aus diesem erstrecken sich zarte Gefäßchen in den regenerierten Abschnitt des Oberschenkels, überdies ein dickeres Gefäß in den Unterschenkel; dieses bildethier ein zartes Netz, mit welchem ein ähnliches im Metatarsus mittels eines Lymphgefäßes in Verbindung steht.	Die regenerierte Extremität mit 5 deutlichen, vollständig ausgebildeten Zehen stellt Fig. 16 dar.
1½ mm	18 "	Im normalen Abschnitt des Oberschenkels wurde ein dichtes, teilweise ver-	Dies Stadium illustriert Fig. 14.

Länge der zu operierenden Extremitäten	Regenerationsdauer	Ergebnisse	Anmerkungen
$1\frac{1}{2}$ — $1\frac{3}{4}$ mm	28 Tage	schmolzenes Lymphgefäßnetz injiziert, aus dem sich zwei verästelnde Gefäße in den Unterschenkel erstrecken. Im normalen Abschnitt des Oberschenkels sind fast vollständig einheitliche Säcke injiziert; von diesen erstrecken sich Lymphgefäße in den Unterschenkel, hier ein zartes Netz bildend, dessen Endzweige bis zum Fuß reichen.	Die regenerierte Extremität hat drei deutliche Zehen; die übrigen deutet nur eine Wellenlinie an. Diesem Stadium entspricht annähernd Fig. 17.
2 mm	28 "	Im normalen, wie im regenerierten Teil des Oberschenkels und auch im Unterschenkel wurden einheitliche Säcke mit zwei unbedeutenden Unterbrechungen injiziert. Aus dem Unterschenkel verlaufen zwei große Lymphgefäße in den Fuß und bilden hier ein großes Netz, aus welchem einige Gefäßchen gegen die Zehen sich erstrecken.	Das Regenerat ist eine Extremität mit drei deutlichen und zwei sich erst entwickelnden Zehen, wie es Fig. 17 darstellt.
$3\frac{1}{4}$ mm	28 "	Von den wenigen Lymphgefäßchen im normalen Abschnitt des Oberschenkels wachsen zwei Gefäße in das Regenerat hinein und reichen bis in den Unterschenkel.	Es wurde eine kleine Extremität regeneriert, deren Zehen durch eine Wellenlinie angedeutet wird.

Länge der zu operierenden Extremitäten	Regenerationsdauer	Ergebnisse	Anmerkungen
$4\frac{1}{2}$ mm	29 Tage	In der Extremität wurden einheitliche Säcke injiziert, welche sich bis in die Zehenspitzen ausbreiten.	Diese Extremität wurde mittels des elektrischen Stromes abgetrennt; an ihrer Stelle entwickelte sich eine große, im Kniegelenk gegen die Innenseite gebogene Extremität.
2 "	30 "	Es wurden fast völlig einheitliche Säcke injiziert, aus denen Lymphgefäße in den Fuß reichen.	Es regenerierte sich eine große, im Vergleich zur normalen jedoch bedeutend kleinere Extremität.
2 "	30 "	In der ganzen Extremität sind einheitliche Säcke injiziert.	Die regenerierte große, deformierte Extremität ist nur mit drei Zehen versehen.
3 "	31 "	Im normalen Abschnitt ist ein dichtes Lymphgefäßnetz injiziert, aus welchem sich Lymphgefäßchen in das Regenerat ausbreiten.	Es wurde ein kegelförmiger Stumpf regeneriert.
$2\frac{1}{4}$ mm	33 "	Die Injektionsflüssigkeit füllte einheitliche Säcke nur bis zum Fersengelenke.	Das Regenerat stellt sich als ein anormal dünner, gebogener Unterschenkel und ein dünner, in ein zehenähnliches Gebilde ausgehender Fuß dar.
$1\frac{1}{2}$ -- $1\frac{3}{4}$ mm	36 "	Im Ober- und Unterschenkel wurden einheitliche Säcke injiziert; in den Fuß ist die Injektionsflüssigkeit nichteingedrungen.	Das Regenerat ist eine große, im Vergleich zur normalen bedeutend kleinere und im Fersengelenk gebogene Extremität.

ist. Zur Kontrolle der durch Injektion erhaltenen Resultate untersuchte ich die regenerierten Extremitäten ebenfalls an Serienschnitten. Ich fand hier Verhältnisse, welche mit denjenigen in normal sich entwickelnden Gliedmaßen völlig übereinstimmten. In den ersten Stadien der Regeneration fehlt noch jede Spur der Lymphgefäße. Auch unterscheidet sich anfangs das Regenerat von den normalen Extremitäten durch Fehlen des Pigments oder schwächere Pigmentierung und durch geringere Proportionen. Mit dem Wachstum des Regenerates vermindert sich der Unterschied. Später begegnen wir allen möglichen Übergangsstufen von einzelnen Gefäßen bis zu sehr zahlreichen, Netze bildenden und schließlich in vollständige einheitliche Säcke verschmolzenen Gefäßen. Allerdings zeugen die angeführten Ergebnisse von einer bedeutenden Unregelmäßigkeit im Verlaufe der Regenerationsprozesse der Gliedmaßen und somit auch der subkutanen Lymphsäcke. Die Unterschiede in dem Regenerationsvermögen scheinen in erster Reihe von der Art der Operation abzuhängen und von der Geschicklichkeit, mit der die Operation vollzogen wurde, da von dem letzteren Umstande ein größerer oder minderer Blutverlust und demzufolge eine größere oder geringere Sterblichkeit der Froschlarven abhängt. Von nicht minderem Einflusse ist das Alter der zur Operation verwendeten Froschlarven. So sind z. B. beinahe alle Froschlarven, deren zu operierende Extremitäten mehr denn 6 mm Länge besaßen, schon kurze Zeit nach der Operation umgekommen; die am Leben gebliebenen, wenigen Froschlarven regenerierten außer der Haut entweder keine verloren gegangenen Teile oder anormale Gebilde, was aber auch bei Froschlarven der Fall war, denen kleinere Gliedmaßen abgeschnitten worden waren. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich und das größte Regenerationsvermögen zeigten Froschlarven, deren Extremitäten nicht weniger als 2 mm und nicht mehr als 5 mm lang waren, obwohl auch hier, wie sonst überall, bedeutende Schwankungen vorkamen. Durch Zufall hatte ich Gelegenheit mich zu überzeugen, daß Temperatur und Sonnenlicht nicht ohne Einfluß sind auf das Regenerationsvermögen und die Zeit, in welcher sich die Regeneration vollzieht, denn wenn man die operierten Froschlarven täglich nur einer zweistündigen Wirkung der Junisonne aussetzte, so bemerkte man von einem Tage zum anderen einen bedeutenden Zuwachs des Regenerates.

Auch suchte ich mir die Frage zu beantworten, ob zwischen den einzelnen subkutanen Lymphsäcken des reifen Frosches Klappen sich befinden? Die Anschauungen betreffs dieser Frage sind nämlich sehr verschieden. v. Recklinghausen setzt voraus, daß solche Klappen zwischen den subkutanen Säcken und Lymphgefäßen bestehen, die vom Fuß in die Schwimmbaut eindringen und hier das oben erwähnte Netz bilden. Auch Jourdain nimmt die Anwesenheit der Klappen an Stellen an, wo einzelne Lymphsäcke miteinander kommunizieren. Nach Ranvier bestehen Klappen nur an der Mündung der Lymphherzen in die Venen. Prof. Hoyer jun. und später auch seine Schülerin, Frl. Radwańska haben Klappen an der Einmündung der Lymphsäcke in die Lymphherzen und ferner zwischen den Säcken in der Umgebung der Lymphherzen gefunden. Auf grund dessen vermutet Prof. Hoyer, daß auch zwischen den einzelnen Säcken Klappen vorhanden sind. Auch spricht Gaupp in seiner Anatomie des Lymphsystems der *Rana esculenta* von Klappen, welche manche Ostien in den Septen zwischen den Säcken schließen.

Um mir über diese Verhältnisse wenigstens an den hinteren Extremitäten Klarheit zu verschaffen, injizierte ich die subkutanen Säcke bei *Rana temp.* mit farbigen Massen, z. B. mit farbiger Gelatine, Berlinerblau und einer alkoholischen Lösung von Schellack, indem ich an entsprechenden Stellen die Kanüle in einen subkutanen Sack einführte und die flüssige Substanz unter geringem Drucke injizierte, so daß von einer künstlich gemachten Kommunikation keine Rede sein konnte. Bei dieser Gelegenheit überzeugte ich mich, daß unabhängig davon, ob die Injektion in zentripetaler oder zentrifugaler Richtung stattfand, die Masse in benachbarte Säcke eindrang, woraus man schließen sollte, daß hier solche Vorrichtungen, wie Klappen, gänzlich fehlen müssen. Um jedoch ganz sicher zu sein, präparierte ich die Septen, welche die Säcke voneinander trennen und in situ mit Alkohol fixiert waren, heraus und suchte darin die Klappen mit Hilfe der binokulären Lupe oder nach entsprechender Färbung der Septen an Schnittserien. In beiden Fällen gelangte ich jedoch zu negativen Resultaten. Ich konnte in den Septen nur feststellen, daß mikroskopisch kleine, klappenlose Öffnungen vorhanden sind. Das positive Resultat dieser Untersuchungen war die Feststellung, daß die subkutanen Lymphsäcke in den hinteren Extremitäten der *Rana temp.* ihrer Zahl und

Verteilung nach den Verhältnissen entsprechen, die Gaupp bei *Rana escul.* beschreibt.

Sind die Lymphsäcke des Frosches nun als Lymphgefäße oder als Lymphkapillaren aufzufassen? Ranvier teilt die Lymphgefäße in größere Stämme und in Kapillaren ein. Der Unterschied zwischen den ersteren und den letzteren würde nach Ranvier in der Anwesenheit der Klappen in den Stämmen und im Fehlen derselben in den Kapillaren bestehen. Da die subkutanen Lymphsäcke des Frosches durch Verschmelzung von Lymphkapillaren entstehen, also aus Gefäßen, welche von Natur aus klappenlos sind, entsprechen meiner Meinung nach auch die Lymphsäcke der reifen Frösche Lymphkapillaren.

Nur die Lymphsäcke in der unmittelbaren Umgebung der Lymphherzen würden den größeren Lymphgefäßen der höheren Wirbeltiere entsprechen, da sie an ihrer Mündung Klappen besitzen. Eine strikte Homologie läßt sich natürlicherweise nicht durchführen, weil die Unterschiede im Bau des Lymphgefäßsystems der Frösche und des der höheren Wirbeltiere zu groß sind.

Durch die Untersuchung der Entwicklung des Lymphgefäßsystems in normalen und regenerierten Extremitäten der Froschlarven findet die Behauptung Ranviers, daß die Lymphsäcke aus Gefäßnetzen durch Schwund der Gefäßwände entstünden, ihre Bestätigung. Beweisend hiefür sind außer den durch Injektion erhaltenen Bildern die Durchschnitte durch nicht injizierte Extremitäten, in denen man die stufenweise Annäherung der Gefäße aneinander bis zu ihrer völligen Verschmelzung deutlich verfolgen kann.

Bezüglich der weiter gehenden Frage, wie die ersten Lymphgefäße in der Extremität entstehen, vermag ich außer den durch Injektion gewonnenen Bildern zur Zeit keine weiteren Aufschlüsse beizubringen. Nähmen wir die Befunde von Frl. Sabin als bewiesen an, daß das Lymphgefäßsystem sich aus dem Venensystem durch Sprossung des Endothels entwickelt, so würden unsere Befunde keiner weiteren Aufklärung bedürfen. Die Lymphgefäße der Extremität würden nämlich ebenfalls durch Sprossung aus schon bestehenden Lymphgefäßen der Bauchwand, resp. der Schwanzwurzel, entstehen und dann weiter in die Extremität hineinwachsen.

Obwohl ich und auch jeder, der die beigegeführten Bilder betrachtet, sich der Möglichkeit, ja sogar der Wahrscheinlichkeit eines solchen Entwicklungsganges nicht verschließen kann, darf doch der-

selbe nicht als bewiesen gelten. Denn erstens könnte man einwenden, daß die Injektionen, wie sie hier vorliegen, nicht vollkommen sind, d. h. daß die Masse nicht bis zu den letzten Enden der Gefäße vorgedrungen ist, und zweitens fehlen histologische Beweise dafür, daß tatsächlich ein Auswachsen der Gefäße durch Sprossung vorliegt. Es ist wohl anzunehmen, daß die Lymphgefäße sich in gleicher Weise entwickeln, wie die Blutgefäße. Dargetan hat dies jedoch noch niemand. Zu derartigen Beweisen sind die Extremitäten keine geeigneten Objekte. Es müssen erst histologische Untersuchungen an durchsichtigen Objekten, wie am Schwanzflossensaum oder der Cornea abgewartet werden, ehe über die Art und Weise der Entwicklung der Lymphgefäße und ihren Bau etwas sicheres gesagt werden kann.

Institut für vergleichende Anatomie in Krakau.

Literaturverzeichnis.

- 1) W. His: Über die Wurzeln der Lymphgefäße in den Häuten des Körpers und über die Theorien der Lymphbildung. Zeitschrift für wissensch. Zoologie, herausg. von v. Siebold u. Kölliker. 1863.
- 2) Jourdain: Système lymphatique de la Rana temporaria. Extrait de la Revue des Sciences Naturelles. 1881.
- 3) Langer: Über das Lymphgefäßsystem des Frosches. Aus dem LV. Bde d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, I. Abt. 1867 und aus dem
- 4) — LVIII. Bde d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, I. Abt. 1868.
- 5) Ranvier: Développement des vaisseaux lymphatiques. Compt. Rend. Tome 121. 1895.
- 6) — La théorie de la confluence des lymphatiques et la morphologie du système lymphatique de la Grenouille. Compt. Rend. Tome 123. 1896.
- 7) — La théorie de la confluence des lymphatiques et le développement des ganglions lymphatiques. Compt. Rend. Tome 123. 1896.
- 8) v. Recklinghausen: Die Lymphgefäße und ihre Beziehung zum Bindegewebe. 1862.
- 9) — Das Lymphgefäßsystem. Handbuch der Lehre von den Geweben des Menschen und der Tiere; herausgeg. von S. Stricker. 1868.
- 10) Fl. Sabin: On the origin of the lymphatic system from the veins and development of the lymph hearts and thoracic duct in the Pig. In Amer. Journ. Anat. Vol. 1. 1902.
- 11) — On the development of the superficial lymphatics in the skin of the Pig. In Amer. Journ. Anat. 1904.
- 12) — The development of the lymphatic nodes in the pig and their relation to the lymphheart. In Amer. Journ. Anat. 1905.

Tafel-Erklärung.

Die Figuren 1—8 und 12—17 wurden von ganzen, mittels Berlinerblau injizierten Extremitäten unter der binokulären Lupe von Zeiss unter Benutzung des Abbé'schen Zeichenapparats entworfen. Die Figuren 9—11 sind nach gefärbten Schnittpräparaten gleichfalls mittels des Abbé'schen Zeichenapparats gezeichnet worden.

Zeichenerklärung.

- V. l. a.* = Vas lymphaticum abdominale.
V. = Vas (Blutgefäß).
R. l. f. = Rete lymphaticum femorale.
R. l. c. = Rete lymphaticum crurale.
R. l. met. = Rete lymphaticum metatarsale.
R. l. d. = Rete lymphaticum digitale.
Pigm. = Pigment.
S. f. = Saccus femoralis.
S. c. = Saccus cruralis.
S. met. = Saccus metatarsalis.
V. l. d. = Vas lymphaticum digitale.
V. l. m. = Vas lymphaticum membranae.
V. l. = Vas lymphaticum.
M = Musculus.
Cart. = Cartilago.
S. l. = Saccus lymphaticus.

Fig. 1. Hintere Extremität einer Froschlarve mit injiziertem Blutgefäßsystem. 32 mal vergrößert.

Fig. 2. Hintere Extremität einer Froschlarve auf einem sehr frühen Entwicklungsstadium. In der Bauchwand wurde ein größeres Lymphgefäß injiziert (*V. l. a.*), von dem sich ein zartes Gefäß gegen die Extremitätenbasis fortsetzt. 32 mal vergrößert.

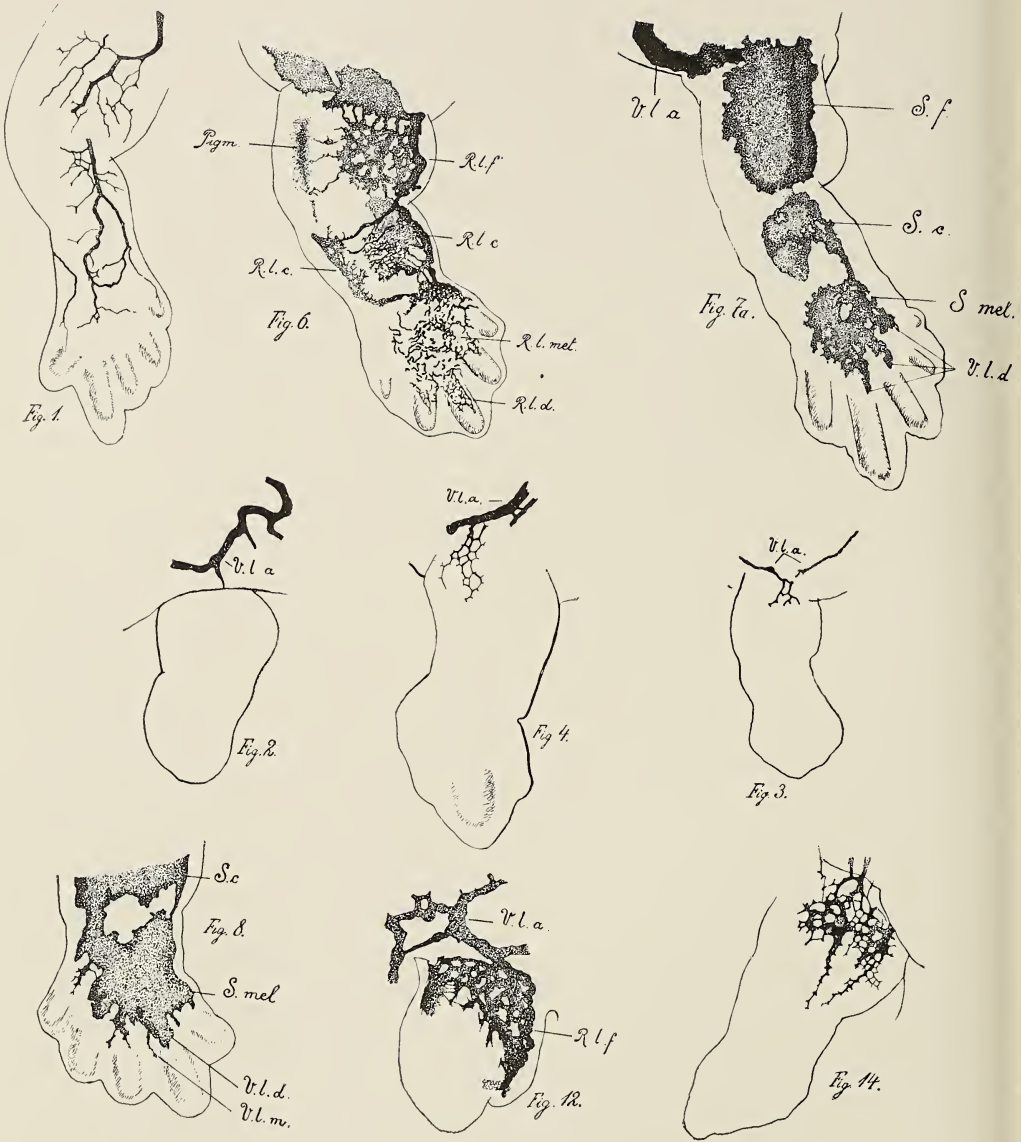
Fig. 3. Ein weiteres Entwicklungsstadium; von einem Lymphgefäß der Bauchwand verlaufen zwei mit lateralen Seitenzweigen versehene Lymphgefäße in die Extremitätenbasis. 32 mal vergrößert.

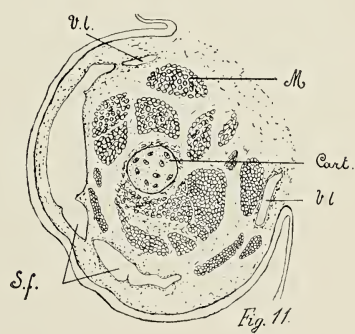
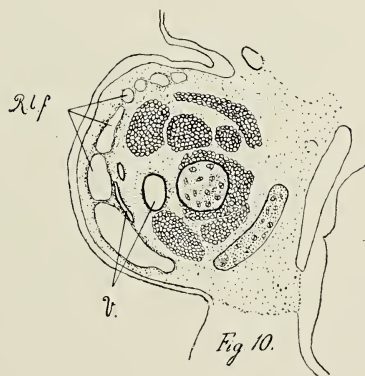
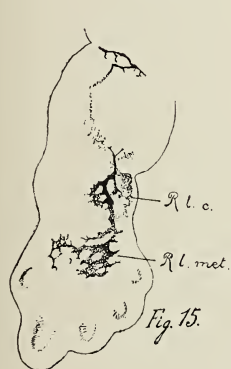
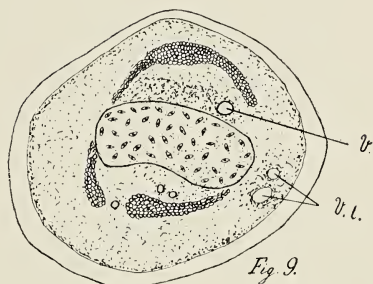
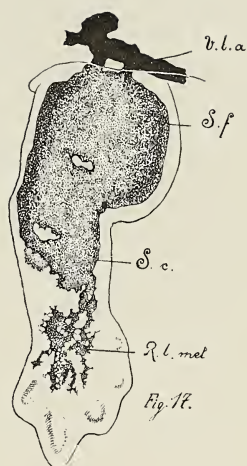
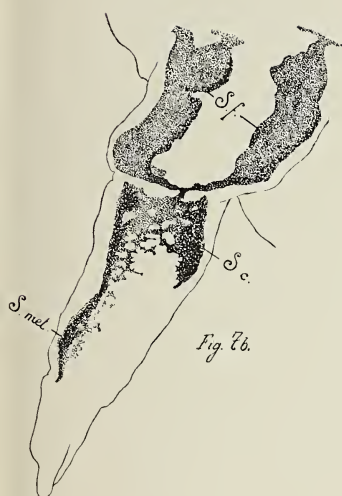
Fig. 4. Die vom Bauchwandlymphgefäß sich abzweigenden Lymphgefäße bilden in der Oberschenkelgegend ein zartes Gefäßnetz. 32 mal vergrößert.

Fig. 5. Im Ober- wie auch im Unterschenkel ist ein Lymphgefäßnetz entwickelt (*R. l. f.* und *R. l. c.*); ein kleines Lymphgefäß erstreckt sich in den Metatarsus. Im Oberschenkel sind die einzelnen Lymphgefäße teilweise verschmolzen. 32 mal vergrößert.

Fig. 6. Im Ober- und Unterschenkel, im Metatarsus und in den Zehen sind stark verbreitete Lymphgefäßnetze (*R. l. met.* und *R. l. d.*) injiziert. Die Lymphgefäßnetze des Ober- und des Unterschenkels sind schon zum großen Teile verschmolzen. 32 mal vergrößert.

Fig. 7 *a.* Im Oberschenkel ist ein einheitlicher Lymphsack (*S. f.*) gebildet. Auch im Unterschenkel ist aus dem Gefäßnetz beinahe ein vollständiger Lymph-





sack (S. c.) entstanden, den ein starkes Lymphgefäß mit einem in Verschmelzung begriffenen Lymphnetz des Metatarsus (S. met.) verbindet. Aus diesem erstrecken sich einheitliche, breite Gefäße (V. l. d.). 32 mal vergrößert.

Fig. 7 b. Das nämliche Entwicklungsstadium, wie Fig. 7 a. Die Extremität von der Seite gesehen. Im Oberschenkel ist der Saccus femoralis ersichtlich; an der nicht injizierten Stelle befinden sich in der Extremität des erwachsenen Frosches zwei Lymphsäcke: Saccus interfemoralis und S. subfemoralis. Ein starkes Lymphgefäß verbindet den S. f. mit dem in Verschmelzung begriffenen Sacke des Unterschenkels (S. c.). Im Metatarsus der Dorsalseite befindet sich ein Lymphsack (s. met.), der gegen die Zehe ein starkes Gefäß entsendet. 32 mal vergrößert.

Fig. 8. Im unteren Abschnitt des Unterschenkels und im Metatarsus sind einheitliche Lymphsäcke vorhanden, welche durch das spätere Ligamentum annulare calcanei getrennt sind. Aus dem Metatarsalsack verbreiten sich sackähnliche Gefäße in die Zehen (V. l. d.) und Lymphgefäße in die Schwimnhaut (V. l. m.). 32 mal vergrößert.

Fig. 9. Querschnitt durch den unteren Teil des Unterschenkels; im subkutanen Bindegewebe sind zwei Öffnungen, welche das Lumen der Lymphgefäße (V. l.) darstellen. 60 mal vergrößert.

Fig. 10. Querschnitt durch den Oberschenkel derselben Extremität, wie in Fig. 9, nahe der Extremitätenbasis. Im subkutanen Bindegewebe sind zahlreiche, zum Teil schon verschmolzene Lymphgefäße (R. l. f.) sichtbar. 36 mal vergrößert.

Fig. 11. Ein späteres Entwicklungsstadium. Querschnitt durch den Oberschenkel unweit der Extremitätenbasis. Unter der Haut sieht man schon einheitliche Säcke (S. f.). 36 mal vergrößert.

Fig. 12. Im oberen, normalen Abschnitt der Extremität ist ein dichtes, breitmaschiges, zusammenschmelzendes Lymphgefäßnetz (R. l. f.) sichtbar, aus dem sich verzweigende Gefäße gegen das Regenerat verlaufen. 40 mal vergrößert.

Fig. 13. Im normalen Abschnitt der Extremität befindet sich ein einheitlicher Lymphsack (S. l.), aus welchem sich verzweigende Lymphgefäße in das Regenerat erstrecken. 40 mal vergrößert.

Fig. 14. Im normalen Abschnitt des Oberschenkels sieht man ein dichtes Lymphgefäßnetz. Im regenerierten Teil des Oberschenkels liegen zwei sich verzweigende Lymphgefäße, welche in den Unterschenkel hineinreichen. 32 mal vergrößert.

Fig. 15. Im normalen Abschnitt ist ein einzelnes Lymphgefäß ersichtlich. Im regenerierten Oberschenkelabschnitt befindet sich ein zartes Lymphgefäßnetz. Im Unterschenkel und im Metatarsus ist ein breitmaschiges Netz (R. l. c. und R. l. met.) miteinander verbunden. 32 mal vergrößert.

Fig. 16. Im Oberschenkel finden wir ein verschmelzendes, breitmaschiges Lymphgefäßnetz (R. l. f.). Im Unterschenkel und im Metatarsus sind kleine, zarte Netze (R. l. c. und R. l. met.) injiziert. 32 mal vergrößert.

Fig. 17. Im Ober- und Unterschenkel sind einheitliche Lymphsäcke (S. f. und S. c.). Im Metatarsus sieht man ein in Verschmelzung begriffenes Netz (R. l. met.), welches sich verzweigende Äste in die Zehen und in die Schwimnhaut entsendet. 32 mal vergrößert.

18. M. L. GRABOWSKI. O błędach fizyologicznych przy pomiarach astronomicznych zapomocą mikrometrów okkultacyjnych. (*Über physiologische Fehler bei astronomischen Messungen mit okkultierenden Mikrometern*). (*Sur les erreurs physiologiques dans les mesures astronomiques faites au moyen de micromètres d'occultation*). Mémoire présenté par M. M. P. Rudzki m. c. dans la séance de 9 Avril 1907.

Vorwort. Durch eine im J. 1906 ausgeführte Beobachtungsreihe von kleinen Planeten wurde ich veranlaßt, einige Überlegungen über die Rolle anzustellen, welche bei derartigen Beobachtungen systematische Fehler physiologischer und psychologischer Art spielen; und sowohl die Praxis jener Beobachtungen als auch eine besondere experimentelle Untersuchung haben mir ermöglicht, einige Erfahrungen in dieser Richtung zu gewinnen. Da diese Betrachtungen und Erfahrungen möglicherweise für andere Beobachter von Nutzen sein können, teile ich sie hier mit. Andererseits haben aber die hier erörterten Tatsachen auch Bezug auf einzelne Fragen der Physiologie und Psychologie und dürften daher auch von diesem Gesichtspunkt aus einiges Interesse darbieten.

1. Die beiden zu visuellen Messungen relativer Koordinaten nahestehender Gestirne gegenwärtig gebräuchlichsten und als die genauesten geltenden Vorrichtungen, das Fadenmikrometer und das Heliometer, leiden an dem Nachteil, daß sie infolge der Notwendigkeit ziemlich starker künstlicher Feld- oder Fadenbeleuchtung, bezw. infolge der Spaltung des Lichtes des Gestirns in zwei Bilder, nur die Messung solcher Objekte gestatten, die viel heller sind, als die schwächsten mit dem gegebenen Fernrohr überhaupt noch sichtbaren. Infolgedessen muß man zu mikrometrischen Messungen schwächerer Gestirne Instrumente mit viel mächtigeren Objektiven besitzen, als diejenigen, die zur bloßen Wahrnehmung dieser Gestirne noch vollkommen hinreichen.

Frei von diesem Nachteil sind dagegen die sog. okkultierenden Mikrometer, bei denen ein undurchsichtiger Gegenstand von passender Gestalt, wie z. B. ein Ring, eine oder mehrere verschieden orientierte Lamellen in der Brennebene des Objectives angebracht sind und bei denen zur Ableitung der gesuchten Koordinatendifferenzen die Momente beobachtet werden, in welchen die verschiedenen Gestirne an den Rändern jener Schirme verschwinden, bezw. wiedererscheinen (die „Eintritte“ und „Austritte“). Eine solche

Beobachtung kann selbst in gänzlich unbeleuchtetem Gesichtsfelde gemacht werden.

Von den mannigfaltigen, im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Formen solcher Mikrometer findet sich gegenwärtig eine, nämlich das Ringmikrometer, noch ziemlich häufig in Gebrauch. Man bringt jedoch ziemlich allgemein ein gewisses Mißtrauen solchen Beobachtungen entgegen, die mit okkultierenden Mikrometern angestellt sind, u. zw. wohl aus dem Grunde, weil die damit erhaltenen Resultate sich öfters später als stark von der Wirklichkeit abweichend erwiesen haben. Infolgedessen werden diese Mikrometer trotz ihres erwähnten großen Vorteils fast gar nicht mehr in Aufgaben verwendet, wo es auf größere Genauigkeit ankommt.

Die Erfahrungen, zu welchen ich anlässlich einer mit einem okkultierenden Mikrometer angestellten Beobachtungsreihe geführt wurde, werfen einiges Licht auf die Hauptquelle jener Ungenauigkeiten; sie zeigen, daß bei der Anwendung solcher Mikrometer sehr beträchtliche systematische Fehler von persönlicher, d. h. physiologischer Natur auftreten können, und führen im Zusammenhang damit zu gewissen Folgerungen, deren Berücksichtigung in der Beobachtungspraxis und in der Bearbeitung der Beobachtungen zu einer bedeutenden Steigerung der Genauigkeit der mit okkultierenden Mikrometern zu erlangenden Resultate beitragen dürfte.

2. Der Refraktor der Krakauer Sternwarte, den ich zu der erwähnten Reihe von Positionsbestimmungen kleiner Planeten verwendete, ist zwar mit einem primitiven Fadenmikrometer ausgerüstet, dieses besitzt jedoch keine brauchbare Vorrichtung zur Fadenbeleuchtung, die Beobachtung in erleuchtetem Gesichtsfelde müßte aber bei den meisten Objekten an der Lichtschwäche des Objektivs scheitern. Infolgedessen konnte bei der Aufstellung des Arbeitsplanes nur an die Anwendung von okkultierenden Mikrometern gedacht werden. Daß ich hierbei von der Anwendung eines Ringmikrometers abgesehen habe, beruhte auf den im folgenden dargestellten Bedenken und Überlegungen über die Möglichkeit des Auftretens systematischer persönlicher Fehler und deren Wirkungsweise, Bedenken, die sich dann auch in der Tat durch meine weiter unten mitgeteilten Untersuchungen als durchaus begründet erwiesen.

Es ist gegenwärtig bereits für mehrere verschiedenartige Beobachtungsmethoden die Tatsache bekannt, daß sich dabei systematische Fehler geltend machen, deren Quelle in den physiologischen

und psychologischen Gesetzen liegt, nach welchen die zu der betreffenden Beobachtungstätigkeit gehörenden Handlungen und Urteile entstehen. Der psychophysisch wohl einfachste Fall liegt bei den Ausmessungen astrophotographischer Aufnahmen vor, wo man den beweglichen Faden im Gesichtsfelde des Mikroskops durch Drehung der Mikrometerschraube auf die Mittelpunkte der Scheibchen auf der Platte, die die Bilder der Sterne darstellen, einzustellen hat. Denn in diesem Falle besteht die Aufgabe des Beobachters lediglich in der Beurteilung, ob eine bestimmte Konfiguration, die durch ihn selbst hervorgebracht und ohne seinen Willen nicht veränderlich ist, dem verlangten geometrischen Kriterium (der Bisektion des Sterns durch den Faden) genügt. Dennoch treten aber auch schon bei dieser einfachen Aufgabe, wie ich mich bei meinen photographischen Ausmessungen in Pulkowo (1901 und 1902) überzeugt habe, systematische persönliche Fehler auf; ich stelle z. B., wenn der bewegliche Faden parallel zur Medianebene des Körpers liegt, also nach rechts und links verschoben wird, den Faden stets rechts vom Mittelpunkte des Sternbildchens ein, u. zw. desto weiter, je heller der Stern, also je größer das Scheibchen ist; analog gesetzmäßige Fehler, jedoch von anderem numerischen Betrage, treten bei senkrecht zur Medianebene liegendem Faden, der also die Platte hinauf und hinab verschiebbar ist, auf. Ähnliche Erfahrungen haben auch einige andere Astromen gemacht (Scheiner, Kostinsky).

Offenbar wird der psychophysische Prozeß bedeutend komplizierter und neue Quellen konstanter persönlicher Fehler treten in den Fällen hinzu, wo die Aufgabe des Beobachters in der Erfassung des Zeitpunktes besteht, in welchem eine bestimmte Phase im Verlauf einer veränderlichen Konfiguration eintritt. Es kann daher nicht überraschen, daß die in diesen Fällen auftretenden persönlichen Fehler viel größere Beträge erreichen, und daß die Existenz persönlicher Fehler überhaupt zuerst gerade bei Beobachtungen dieser Art erkannt worden ist. In dem einfachsten dieser Fälle (Beobachtung der Durchgänge der Sterne durch die Fäden in ungebrochenen Meridianfernrohren nach der „Aug- und Ohr-Methode“) verfolgt man das sich im Gesichtsfelde horizontal bewegende Sternbildchen, das als leuchtendes Scheibchen auf schwächer beleuchtetem Hintergrunde erscheint, erfaßt den Zeitpunkt, in welchem der Mittelpunkt des Scheibchens mit einem jeden der

vertikalen Fäden zusammenfällt und hat diesen Zeitpunkt auf die durch gehörte Sekundenschläge der Uhr gegebene Zeitskala zu beziehen. Wir haben hier also mit einer Koordination heterogener Sinneseindrücke zu tun; ferner gelangt hier, außer den rein geometrisch wirkenden Faktoren noch die Tatsache zur Wirkung, daß die physiologischen und psychischen Vorgänge sich in einer endlichen Zeit abspielen, die von den Umständen der Erscheinung und von der Person des Beobachters systematisch abhängig sein kann (Leitungszeit in den sensibeln Nerven und im Gehirn, Perzeptions-, Apperzeptionszeit). Die bei derartigen Beobachtungen gesammelten Erfahrungen haben bekanntlich meistens gezeigt, daß die Durchgänge der Sterne mit um so größerer Verspätung beobachtet werden, je heller die beobachteten Sterne sind. Dagegen sind jene Beobachtungen bis jetzt meist in einer Weise durchgeführt, die eine sichere Entscheidung über die Frage, ob und wie der persönliche Fehler von der Geschwindigkeit der Bewegung des Sternes im Gesichtsfelde abhängt, noch nicht ermöglicht, obwohl eine solche Abhängigkeit a priori wahrscheinlich ist.

Noch anders liegt die Sache in dem Fall, wenn zu den Durchgangsbeobachtungen anstatt der Aug- und Ohr-Methode die Methode der Handregistrierung (Schließen eines elektrischen Tasters im Moment der beobachteten Bisektion) oder die neueste, in psychophysischer Hinsicht von den beiden früheren grundverschiedene Methode, die automatische Registrierung (Repsold'sches Mikrometer), angewandt wird. Doch ich will hier nicht näher diese Fälle besprechen. Denn bereits nach dem bisher Gesagten ist die apriorische Wahrscheinlichkeit verständlich, daß auch bei Beobachtungen an okkultierenden Mikrometern systematische persönliche Fehler physiologischen und psychologischen Ursprungs auftreten, u. zw. voraussichtlich viel größere als diejenigen, welche bei den Beobachtungen der Durchgänge durch die Fäden vorkommen.

3. In der Tat ist die bei den Beobachtungen an okkultierenden Mikrometern vorliegende psychophysische Aufgabe in mancher Hinsicht von der früher besprochenen verschieden. Bekanntlich pflegt man bei Durchgängen durch Fäden sich die Beziehung des Momentes der Bisektion auf die Zeitskala dadurch zu erleichtern, daß man, statt das Verhältnis abzuschätzen, in welchem das Zeitintervall durch jenen Zeitpunkt geteilt wird, sich bei den beiden umgebenden Sekundenschlägen den Ort merkt, an welchem der

Mittelpunkt des Sternbildchens im Gesichtsfelde steht und dann das Verhältnis abschätzt, in welchem die lineare Entfernung zwischen diesen beiden Punkten durch den Faden geteilt wird. Obwohl der rein geometrische Faktor des persönlichen Fehlers (wie in der polnischen Originalabhandlung näher ausgeführt wird) in beiden Verfahren gleich große Rolle spielt, haben doch die persönlichen Fehler im allgemeinen andere Werte bei jenem „chronologischen“, als bei diesem am meisten gebrauchten, „topologischen“ Verfahren. Nun ist offenbar bei den Durchgangsbeobachtungen durch die Ränder eines okkultierenden Mikrometers ausschließlich das chronologische Verfahren anwendbar; denn der Stern ist nur bei einem der beiden Sekundenschläge, die den Zeitpunkt des Durchganges umgeben, sichtbar.

Ferner ist auch die zu beobachtende Erscheinung selbst, d. h. die Koinzidenz des Mittelpunktes des Sternbildchens mit der gegebenen Linie, hier psychologisch anders bestimmt als bei den Durchgängen durch Fäden. In letzterem Falle dient als Kriterium dieser Koinzidenz die Gleichheit der zu beiden Seiten des Fadens sichtbaren Teile des Bildchens; bei einem okkultierenden Mikrometer ist das Kriterium offenbar ein anderes, da ja im kritischen Augenblick nur ein Teil des Bildchens sichtbar ist und der Beobachter abzuschätzen hat, ob dieser sichtbare Teil wirklich die Hälfte des Scheibchens bildet. Die Kriterien, auf deren Grund in Wirklichkeit diese Abschätzung erfolgt, sind (aus Gründen, die in der polnischen Originalabhandlung näher ausgeführt sind) sicherlich keine geometrischen, und man wird wohl in der Annahme nicht fehlgehen, daß bei der Mehrzahl der Beobachter die Feststellung des Zeitpunktes der Koinzidenz auf die Konstatierung der halben Lichtmenge des vollen Sternbildchens gegründet ist, ein Kriterium, das auch ich bei Ringmikrometer-Beobachtungen in München im J. 1897¹⁾ benutzt habe, das sich jedoch nur ziemlich unsicher beurteilen läßt. Es möge bei dieser Gelegenheit ein Kriterium mitgeteilt werden, dessen ich mich bei den Planetenbeobachtungen in Krakau im J. 1906 bedient habe, da es wohl auch für andere Beobachter sich als nützlich erweisen kann. Es war mir nämlich schon bei den ersten Versuchen die große Schärfe aufgefallen, mit der sich der Zeitpunkt des Durchganges erfassen läßt,

¹⁾ Astron. Nachr., Bd. 146.

wenn man sein Augenmerk auf den Zeitpunkt der schnellsten Lichtabnahme bzw. -zunahme richtet¹⁾. Auf grund dieser Erfahrung benutzte ich dann regelmäßig dieses Kriterium bei allen späteren Beobachtungen. Dieses erweist sich namentlich nach Erlangung einer Übung als leistungsfähig; man empfängt dann bei jedem Durchgange eines Gestirns durch den Rand den Eindruck, als ob in einem bestimmten Momente dieses Durchganges das Gestirn plötzlich erlösche, bzw. plötzlich aufblitze.

Ein weiterer in Betracht kommender Unterschied zwischen der Beobachtung von Durchgängen durch Fäden und der Beobachtung von Durchgängen durch die Ränder eines okkultierenden Mikrometers besteht darin, daß in ersterem Falle der Beobachter unausgesetzt alle sukzessiven Phasen der veränderlichen Konfiguration wahrnimmt und somit auf eine jede im voraus vorbereitet ist, wohingegen bei Anwendung eines okkultierenden Mikrometers entweder

¹⁾ Daß der so definierte Zeitpunkt in der Tat derjenige ist, in dem der Mittelpunkt des Bildchens durch den Rand des Schirmes hindurchgeht, läßt sich leicht folgendermaßen beweisen. Da die Isophoten im Diffraktionsscheibchen Kreise sind, so ist die Flächenhelligkeit eines um ρ vom Mittelpunkte entfernten Elementes des Scheibchens $\varphi(\rho)$. Es sei t die Zeit vom Momente des Durchganges des Bildmittelpunktes durch den Rand des Schirmes an gezählt, so daß die Entfernung des Bildmittelpunktes von der Tangente dieses Randes, positiv gezählt im Sinne der Bewegung, $c \cdot t$ beträgt, wo c eine positive Konstante ist; es sei schließlich f die gesamte Lichtmenge des im Momente t unbedeckten Teiles des Bildes. Dann ist, wenn man mit p die stets (sowohl bei Ein- wie bei Austritten) positiv verstandene Geschwindigkeit der Lichtänderung bezeichnet,

$$p = \mp \frac{df}{dt} = 2c \int_{y=0}^{y=\sqrt{r^2 - c^2 t^2}} \varphi(\sqrt{y^2 + c^2 t^2}) \cdot dy$$

wo r der Radius des vollen Scheibchens ist. Differenziert man nun diesen Ausdruck zweimal und setzt dann $t=0$, so erhält man nach leichten Umformungen

$$\frac{dp}{dt} = 0,$$

$$\frac{d^2 p}{dt^2} = -\frac{2c^3}{r} \varphi(0) + 2c^3 \int_0^r \varphi'(y) \left[\frac{1}{y} - \frac{1}{r} \right] dy;$$

der letztere Wert ist <0 , da $\varphi(0) > 0$ und das Integral ausschließlich aus negativen Elementen besteht (φ ist eine abnehmende Funktion). Man sieht also, daß p hier in der Tat durch ein Maximum hindurchgeht.

die Antritte beiderseits oder (bei nicht ganz dunklem Gesichtsfelde) wenigstens die Austritte unvermutet für den Beobachter eintreffen.

4. Von der Erwägung geleitet, daß die systematischen persönlichen Fehler bei Beobachtungen mit okkultierenden Mikrometern andere Werte haben als bei Beobachtungen von Durchgängen durch Fäden, und daß sie selbst einigemal so groß sein können, habe ich bei der Inangriffnahme der erwähnten Reihe von Planetenbeobachtungen zugleich beschlossen, das numerische Gesetz dieser Fehler später durch eine besondere Untersuchung zu ermitteln und die entsprechenden Korrekturen bei der Bearbeitung meiner Planetenbeobachtungen in Rechnung zu bringen.

Betrachten wir nun die Art und Weise, wie die Fehler dieser Art die Resultate der Messungen mit dem gebräuchlichsten der okkultierenden Mikrometer, nämlich mit dem Ringmikrometer, beeinflussen. Nehmen wir zunächst an, daß die physiologischen Fehler bei okkultierenden Mikrometern symmetrisch wirken, d. h. daß der Fehler der Austrittszeit dem der Eintrittszeit entgegengesetzt gleich ist, wenn die übrigen Umstände (Winkel der Bewegungsrichtung mit der Kontur des Schirmes im Schnittpunkte, Geschwindigkeit der Bewegung, Helligkeit des Gestirns) gleich sind. Trifft diese Annahme zu, so wird der Zeitpunkt des Durchganges des Gestirns durch den Stundenkreis des Mittelpunktes des Ringes sich sowohl aus den Antritten am äußeren wie aus denen am inneren Rande richtig ergeben. Trifft aber, wie es offenbar a priori wahrscheinlich ist, eine solche Symmetrie nicht zu, so werden die beiden Werte für die Zeit des Durchganges durch den zentralen Stundenkreis, die aus den vier Antritten an beiden Rändern bei einem und demselben Durchgange durch das Gesichtsfeld hergeleitet werden, mit Fehlern behaftet sein, die zwar ungleich sind (da die Bahn des Gestirns die beiden Ränder unter ungleichem Winkel schneidet), jedoch in gleichem Sinne auftreten und daher sich in dem arithmetischen Mittel der beiden Werte nicht aufheben. Der so entstehende Fehler wird bei dem beobachteten Planeten einen anderen Wert haben als bei dem Vergleichstern; und der resultierende Fehler in der erhaltenen Rektaszensionsdifferenz wird von (mindestens) drei Argumenten, nämlich von der Helligkeitsdifferenz der beiden Gestirne und von den beiden Entfernungen der beschriebenen Sehnen vom Zentrum des Mikrometers abhängig sein. Dabei ist zu bemerken, daß die beiden letzteren dieser Argumente sich bekanntlich oft

schon im Laufe einer an einem Abende angestellten Beobachtungsreihe derselben Gestirne beträchtlich ändern.

Was nun die Länge der Sehne betrifft, aus der bekanntlich die Deklinationsdifferenz zwischen dem Gestirn und dem Mikrometerzentrum gewonnen wird, so ist klar, daß selbst dann, wenn die oben bezeichnete Symmetrie stattfinden sollte, die Sehne der äußeren und die der inneren Kontur mit Fehlern behaftet sein werden, die zwar entgegengesetztes Vorzeichen aber ungleichen absoluten Wert haben. (Dabei ist noch zu bemerken, daß ein Fehler in der Länge der äußeren Sehne auf den berechneten Abstand der scheinbaren Bahn vom Mikrometerzentrum anders einwirkt als ein solcher in der Länge der inneren Sehne). Die beiden für den Abstand der Bahn vom Mikrometerzentrum erhaltenen Werte werden demnach durch Fehler entstellt sein, die sich durch Bildung des arithmetischen Mittels nicht völlig aufheben. Man könnte wohl die Hypothese aufstellen, daß der notierte Zeitpunkt sowohl bei den Eintrittten als bei den Austritten derjenige ist, in welchem in Wirklichkeit ein bestimmter Bruchteil ε des Areal's des Bildes unbedeckt ist, wobei ε innerhalb eines und desselben Durchganges durch das Gesichtsfeld konstant ist. Unter dieser Voraussetzung ist es theoretisch möglich, den Einfluß dieser Fehler auf den Abstand der Bahn vom Zentrum dadurch zu eliminieren, daß man die beiden aus den vier Antritten bei demselben Durchgange durch das Gesichtsfeld resultierenden Werte dieses Abstandes, anstatt zum einfachen arithmetischen Mittel, zu einem anders gebildeten Mittelwerte vereinigt ¹⁾. Indessen lassen sich gegen dieses Verfahren zwei Einwände erheben: denn erstens ist die erwähnte Hypothese nicht frei von Willkür; ferner aber ist ein solches Eliminationsverfahren damit äquivalent, einen systematischen Fehler für jeden einzelnen Fall aus einer sehr geringen Anzahl von Beobachtungen zu bestimmen, und ist daher in hohem Grade dem Einfluß der zufälligen Fehler unterworfen.

Der in dem arithmetischen Mittel beider Werte für den Abstand der Sehne vom Zentrum übrigbleibende systematische Fehler wird nun wieder einen anderen Wert bei dem Planeten als bei dem Vergleichstern haben, und der Fehler der resultierenden Deklina-

¹⁾ Siehe meinen Artikel in den Astr. Nachr., Bd. 146.

tionsdifferenz wird wieder von sämtlichen früher genannten Argumenten abhängen.

Man sieht, daß die Fehler physiologischen Ursprungs bei den Durchgangsbeobachtungen am Ringmikrometer von vielen wechselnden Umständen abhängig sind und auf die Messungsergebnisse nach ziemlich verwickelten Gesetzen einwirken. Infolgedessen würde die Berücksichtigung der entsprechenden Korrekturen bei der Reduktion der Beobachtungen eine unbequeme Vermehrung der Reduktionsarbeit darstellen, und andererseits würde die empirische Bestimmung des numerischen Gesetzes dieser Fehler für einen bestimmten Beobachter eine weitläufige Aufgabe sein, die nur durch eine lange Reihe von mannigfach modifizierten Versuchen und auch dann kaum mit erwünschter Sicherheit zu lösen wäre.

Es erscheint aus diesen Gründen wünschenswert, daß an Stelle des Ringmikrometers geradlinig begrenzte, in festen Positionswinkeln gebrauchte Mikrometer benutzt werden, bei denen sich die physiologischen Fehler viel einfacher und sicherer untersuchen lassen. Allerdings pflegt man bisher meistens von einer Untersuchung und Berücksichtigung dieser Fehler bei derartigen Beobachtungen abzusehen, indem man annimmt, daß sie die Grenzen der hier vernachlässigbaren Größen nicht überschreiten; doch ist, wie die im folgenden mitgeteilten großen Beträge zeigen, eine solche apriorische Annahme nicht zulässig.

5. Zu den mehrfach erwähnten Beobachtungen kleiner Planeten habe ich die einfachste Form eines okkultierenden Mikrometers benutzt, nämlich eine einfache Lamelle, die an jedem Beobachtungsabend zuerst nach der Richtung der scheinbaren täglichen Bewegung orientiert und dann mit Hilfe von Ablesungen an einem Positionskreise sukzessive in die beiden Beobachtungslagen gedreht wurde, die mit jener Richtung den Winkel $+45^\circ$ bzw. -45° einschließen. In jeder dieser beiden Lagen wurden mehrere Durchgänge des Planeten und der Vergleichsterne beobachtet, wobei jedesmal sowohl die Zeitpunkte der Eintritte als die der Austritte notiert wurden. Nähere Details über das benutzte Mikrometer und über die eingehaltenen Beobachtungsregeln sind in der Originalabhandlung angegeben; hier mag nur noch erwähnt werden, daß in Fällen, wo der Himmelsgrund vollständig dunkel erschien, eine ganz schwache Feldbeleuchtung angewandt wurde. Es geschah dies erstens aus dem Grunde, weil die Beobachtung der Antritte, falls

die Kanten der Lamelle und die Begrenzung des Gesichtsfeldes nicht vom Hintergrunde unterschieden werden können, wie ich mich überzeugt habe, viel weniger ruhig und sicher erfolgt, ein gewisser Grad von Beleuchtung also zur Verminderung der zufälligen Fehler beiträgt. Andererseits war dafür auch die Erwägung maßgebend, daß im Falle zu großer Schwankungen in der Erleuchtung des Hintergrundes auch die Annahme einer festen Abhängigkeit des persönlichen Fehlers von der Helligkeit der Gestirns nicht ohne weiteres gerechtfertigt ist.

Aus den in den beiden Lagen beobachteten Antrittszeiten ergeben sich nun die gesuchten Rektaszensions- und Deklinationsdifferenzen durch einfache Beziehungen, die man z. B. in Prof. Beckers Monographie über Mikrometer und Mikrometermessungen (Valentiners Handwörterb. d. Astron., Bd. III. 1., S. 93—101) finden kann. Da bei dem Lamellenmikrometer der Winkel der Bewegungsrichtung mit der Tangente des Antrittspunktes fast genau konstant und für die beiden verglichenen Gestirne gleich ist und da die Geschwindigkeit der scheinbaren Bewegung des Planeten derjenigen des Vergleichsterns fast genau gleich ist (— die scheinbaren Geschwindigkeiten waren übrigens in der ganzen Beobachtungsreihe innerhalb enger Grenzen eingeschlossen —), so gelangt lediglich die Abhängigkeit des persönlichen Fehlers von der Helligkeit des beobachteten Gestirns zur Wirkung, und diese Abhängigkeit oder die „Helligkeitsgleichung“ war nun zu untersuchen.

6. Bereits am Beginn meiner Planetenbeobachtungen war es mir klar geworden, daß eine solche Abhängigkeit tatsächlich, u. zw. in unerwartet hohem Maße, stattfindet. Denn es ging aus diesen Beobachtungen hervor, daß ein Stern z. B., der um 2 Größenklassen schwächer ist als ein anderer, eine um mehr als 1^s längere Zeit durch die Lamelle verdeckt erscheint als dieser. Es müssen also schwache Gestirne entweder bei dem Eintritt früher verschwinden als es bei größerer Helligkeit der Fall sein würde, oder beim Austritt später wiedererscheinen, oder endlich trifft beides zu. Um die Resultate meiner Positionsbestimmungen wegen dieser Fehler korrigieren zu können, war es nun notwendig, das numerische Gesetz dieser Fehler sowohl für die Ein- als für die Austritte kennen zu lernen.

Aus diesem Grunde habe ich nach Abschluß der erwähnten

Planetenbeobachtungen¹⁾ an 16 Abenden eine besondere Beobachtungsreihe zur Untersuchung der Helligkeitsgleichung angestellt. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Abblendungsgitter hergestellt (Musselin bezw. Battist), die ein Gehilfe auf gegebenes Signal vor das Objektiv zu halten hatte. Die Absorption dieser Gitter beträgt 1·26 bezw. 3·16 Größenklassen. Nun wurden aus der Bonner Durchmusterung eine größere Anzahl Sternpaare derart ausgewählt, daß der schwächere Stern jedes Paares ungefähr von der 10. Größe, der hellere aber durchschnittlich um 1·26 Größenklassen heller ist, und die beiden Sterne sich in Deklination nur wenig voneinander unterscheiden. Eine andere Kategorie umfaßte Sternpaare, bei denen der eine Stern ungefähr von der 10. Größe, der andere aber durchschnittlich um 3·16 Größenklassen heller ist. Es wurde dann an jedem Abend die Lamelle in den Positionswinkel $+45^{\circ}$ oder -45° eingestellt und darauf jedes Sternpaar einmal ohne Abblendung, dann mit Abblendung der helleren Komponente mittels des zugehörigen Gitters beobachtet. Für die Differenz der Antrittszeiten der beiden Komponenten erhält man auf diese Weise zwei Werte, deren Unterschied also den der Helligkeit der helleren Komponente entsprechenden Auffassungsfehler darstellt, vermindert um den der 10. Größe entsprechenden. Die Mittel aus allen Messungen ergaben also drei Punkte der Kurve der Helligkeitsgleichung, nämlich die beiden relativen Auffassungsfehler für die Größen 6·84 und 8·74, zu denen der relative Auffassungsfehler für die Größe 10·0, der gleich Null ist, hinzukommt. Diese drei Punkte konnten, ohne den Beobachtungen Zwang anzutun, durch eine lineare Beziehung dargestellt werden. Es bleibt natürlich fraglich, ob dieselbe Beziehung auch noch außerhalb des genannten Helligkeitsbereiches gilt; eine Ausdehnung der Untersuchung über diese Grenzen hinaus war jedoch für den Zweck derselben überflüssig.

Das Ergebnis der soeben skizzierten Untersuchung war folgendes. Es hat sich, wie dies auch a priori wahrscheinlich war, herausgestellt, daß die Helligkeitsgleichung praktisch unabhängig davon ist, ob die Lamelle in dem Positionswinkel $+45^{\circ}$ oder -45° steht. Sie wirkt aber an den beiden Rändern nicht symmetrisch:

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Beobachtungen gehören nicht zum vorliegenden Thema; sie sind vor kurzem an einer anderen Stelle veröffentlicht worden. (Astr. Nachr., Bd. 174.)

die Korrektur der Eintrittszeit, die zu deren Reduktion auf den Fall der 10. Größe dient, hat bei den Eintritten zwar entgegengesetztes Vorzeichen, jedoch einen merklich verschiedenen absoluten Betrag, als bei den Austritten. Sie beträgt, wenn m die Anzahl der Größenklassen bezeichnet, um welche der beobachtete Stern heller als 10. Größe ist,

für die Eintritte $- 0^s.24 . m.$

für die Austritte $+ 0^s.35 . m.$

Daraus folgt, daß es unzulässig ist, zur Ableitung der Koordinatendifferenz eines Planeten gegen einen Vergleichstern aus den Beobachtungen einfach das arithmetische Mittel aus dem Ein- und Austritt jedes Gestirns zu verwenden, selbst wenn man Grund hätte, beiden Passagen dasselbe Gewicht zuzuerkennen. Die so berechnete Rektaszensionsdifferenz würde vielmehr einer von der Helligkeitsdifferenz abhängigen Korrektur bedürfen, während man die Deklinationsdifferenz allerdings, dank der Unabhängigkeit der Helligkeitsgleichung von der speziellen Lage der Lamelle, richtig erhält.

Bereits vor mehreren Jahren hat Herr O. A. L. Pihl in einer interessanten Abhandlung¹⁾ auf die Existenz merklicher physiologischer Fehler bei Durchgangsbeobachtungen an okkultierenden Mikrometern aufmerksam gemacht. In dieser Richtung bringt mein Resultat lediglich eine neue Bestätigung dieser Tatsache, eine Bestätigung, die insofern bemerkenswert sein kann, als die von mir gefundenen Beträge sich auf das Mehrfache der von ihm gefundenen belaufen. Nach anderen Richtungen hin stehen aber meine Resultate in deutlichem Gegensatz zu den von ihm erhaltenen; und dieser Gegensatz ist, wie wir gleich sehen werden, von einer gewissen allgemeineren Bedeutung.

7. Herr Pihl fand, daß bei den Austrittsbeobachtungen eine Verzögerung („detention“) stattfindet, die um so größer ist, je schwächer der beobachtete Stern ist, während dagegen die Eintritte unabhängig von der Helligkeit beobachtet werden. Er hat Sterne zwischen den Helligkeitsgrenzen $5^m.5$ und $11^m.7$ untersucht und gefunden, daß die Verzögerung mit der Sterngröße in beschleunigtem Maße zunimmt; der Zuwachs der Verzögerung pro Größenklasse beträgt bei der Sterngröße 8.5 annähernd $0^s.1$.

¹⁾ „On occulting micrometers and their value...“. Christiania 1893.

Aus den Ergebnissen des genannten Verfassers sind (teils von ihm selbst, teils von anderen) Folgerungen gezogen worden, aus denen erhellt, daß man jenen Ergebnissen, wenn auch nicht in bezug auf die numerischen Details, so doch in bezug auf den qualitativen Inhalt jener, eine allgemeine Gültigkeit zugeschrieben hat, die ihnen nicht zukommt. Diese Folgerungen betreffen einestheils physiologische Fragen, anderenteils Regeln rationellen Verfahrens bei Anstellung und Bearbeitung von Messungen mit okkultierenden Mikrometern.

So liest man z. B. auf S. 10. der zitierten Abhandlung die folgenden Betrachtungen:

„(The above) leaves, it seems, no doubt that while the stars, without respect to their magnitude, vanish to the sight simultaneously with their occultation, they do not reappear simultaneously with their emersion from the occulting body. The eye must therefore require a certain time before the impression of light can be transferred to the brain, and the length of this time is dependent on the intensity of light emitted by the star. . . . It seems reasonable to conclude, that the time which elapses between the entrance of the light into the eye and its perception by the brain is mainly consumed in forming the image on the retina. The process is probably analogous to that which takes place on the sensitive plate in a photographic camera, in which, as we know, the time for the formation of the image depends upon the intensity of the light. Physiologists are also now cognizant of the fact, that the formation of the image on the retina is not momentary. It is true that Prof. H. von Helmholtz says in his *Handbuch der physiologischen Optik*, Leipzig 1892, p. 480, that „It has not hitherto been demonstrated, that the perception takes place later than the light begins to act, but on the other hand it may last after the light has ceased to act“. When Prof. Helmholtz expressed himself thus, he probably alluded to light in general and not to light in such faint quantities, as are here in question. In connection with what has been said about the stars, that without regard to their magnitude, they vanish simultaneously with their passing behind a screen, I must remark, that although a strong light leaves its impression on the eye for a shorter or longer time after the source of the light is removed, I have not been able to perceive anything of this kind in the numerous observations made with my refractor, with great care and with special regard for this phenomenon“.

Solche Folgerungen über die Natur des physiologischen Prozesses, sowie auch die Bemerkung, wonach der von v. Helmholtz ausgesprochene physiologische Satz, soweit schwache Lichtquellen in Frage kommen, durch die astronomischen Beobachtungen nicht bestätigt wird, verlieren ihre Stichhaltigkeit, sobald es sich herausgestellt hat, daß die von Herrn Pihl gefundenen Tatsachen nicht ein

allgemeines physiologisches Gesetz darstellen, sondern daß sie auch in qualitativer Hinsicht lediglich eine individuelle Bedeutung haben. Das physiologische Phänomen, das sich bei ihm nur einseitig äußert (nur bei Austrittsbeobachtungen stattfindet), hat sich bei mir, wie wir gesehen haben, als in sehr ausgesprochener Weise nach beiden Richtungen hin wirksam, wenngleich nicht völlig symmetrisch, erwiesen.

An einer anderen Stelle (S. 31.) empfiehlt der Verfasser den Beobachtern, welche okkultierende Mikrometer verwenden, ihre Helligkeitsgleichung einfach durch Beobachtung der Verdeckungsdauer verschieden heller Sterne durch die Lamelle zu bestimmen. Es soll dann diese Verdeckungsdauer eines jeden Sterns, um die des hellsten der beobachteten Sterne vermindert, die dem betreffenden Stern zukommende relative (auf den hellsten bezogene) Verzögerung des Austrittes darstellen, und durch Ausgleichung der so bestimmten Werte eine Korrekktionstafel für die Durchgangsbeobachtungen erhalten werden. Aus dem oben mitgeteilten Ergebnis meiner Experimente folgt aber offenbar, daß die Korrigierung der Beobachtungen auf solcher Grundlage zu ganz fehlerhaften Resultaten führen kann.

Von mehreren Seiten wurde es ferner empfohlen, falls die Helligkeitsgleichung nicht untersucht worden ist, die beobachteten Austrittszeiten ganz von der Reduktion auszuschließen, d. h. die gesuchten Koordinatendifferenzen aus den Eintrittten allein abzuleiten. Meine oben mitgeteilten Erfahrungen können dazu dienen, vor solchen Verallgemeinerungen zu warnen. Denn bei mir äußert sich nach obigen Ausführungen die Wirkung des physiologischen Phänomens in ausgesprochener Weise nach beiden Richtungen hin, und ich würde, wenn ich die Helligkeitsgleichung nicht untersucht hätte, durch den Ausschluß der Austrittsbeobachtungen nicht nur keine Verbesserung erzielen, sondern im Gegenteil würden die Resultate dann in viel höherem Grade von der Helligkeitsgleichung beeinflußt sein, als die aus den arithmetischen Mitteln der beiderseitigen Durchgänge abgeleiteten.

Es ergibt sich also vielmehr für jeden Beobachter die unumgängliche Notwendigkeit, seine Helligkeitsgleichung durch eine besondere Untersuchung (etwa mittels der Abblendungsmethode) sowohl für die Eintritts- als für die Austrittsbeobachtungen zu ermitteln und die entsprechenden Korrekktionen bei der Reduktion der Durch-

gangsbeobachtungen zu berücksichtigen. Denn solange eine solche Untersuchung nicht gemacht ist, kann der Beobachter nicht wissen, ob die Helligkeitsgleichung bloß bei den Austrittsbeobachtungen wirkt; ist sie aber gemacht und hat sie die Einseitigkeit nachgewiesen, so kostet es doch dann keine Mühe, die Austrittsbeobachtungen wegen der Helligkeitsgleichung zu korrigieren und somit einen großen Teil des Beobachtungsmaterials, der nahezu gleich wertvoll ist wie der übrige Teil ¹⁾, für die Ableitung der Resultate nutzbar zu machen.

-
19. M. E. PIASECKI. *Przyczynek do wiadomości o prawach pracy mięśniowej. (Contribution à l'étude des lois du travail musculaire volontaire)*. Mémoire présenté par M. N. Cybulski m. t.

(Planches XI—XII).

A. Introduction.

Depuis que Mosso (14) avait inauguré une époque nouvelle en matière d'investigation du travail musculaire volontaire, en inventant l'ergographe, son idée fondamentale est devenue l'objet de nombreuses critiques. La plupart d'auteurs fondaient leurs doutes, en premier lieu, sur le fait qu'à la fin d'un ergogramme le muscle est, en réalité, loin d'un épuisement complet et qu'il serait capable de fournir un travail important. La courbe ergographique ne donne pas, par conséquent, un tableau fidèle de la fatigue de l'appareil neuro-musculaire. Abstraction faite d'autres objections, la susmentionnée faisait un des principaux points de départ des nombreuses modifications, parmi lesquelles on doit distinguer le perfectionnement du principe primitif de l'ergographe à poids, à côté du principe nouveau de l'ergographe à ressort. Dans le premier groupe, c'est surtout Treves (17) à qui nous devons reconnaître le mérite d'avoir enrichi nos connaissances des lois du travail musculaire, en établissant une courbe de travail pratiquement infinie au moyen de l'allégement graduel de la charge. Quant aux ergographes à ressort (Cattell 2, Binet et Vaschide 1, Hough 8, Scripture 16,

¹⁾ Das Gewicht einer Austrittsbeobachtung beträgt bei mir $\frac{2}{3}$ des Gewichtes einer Eintrittsbeobachtung.

Shepherd Ivory Franz 6), ils ont fourni, il est vrai, des séries beaucoup plus longues que celles de Mosso, ou même „infinies“; mais, de l'autre côté, ils ont été l'objet des critiques, en partie peut-être encore mieux fondées, que celles dirigées contre l'invention de Mosso. Leur faute principale consiste (20) dans les changements de la résistance pendant la contraction, qui ont un parcours contraire à ce qui se passe dans le travail musculaire spontané. Somme toute, nous n'avons pas encore une méthode entièrement satisfaisante. Chaque type d'investigations ergographiques ne consiste qu'en introduction de quelques conditions plus ou moins artificielles, et on ne saurait en déduire des conclusions certaines que pour le travail effectué dans les mêmes conditions.

A mon avis, de cette discussion qui est loin d'être achevée découle, après tout, l'indication de poursuivre les études du travail musculaire, en se servant des méthodes les plus variées. Ce n'est que de cette manière qu'on arrivera à établir une ou plusieurs méthodes plus rapprochées de l'idéal, ou, au moins, à faire corriger mutuellement les fautes inhérentes à chacune d'elles. Voilà l'idée qui a servi de point de départ pour l'étude présente.

Dans le mode primitif de fonctionnement de l'ergographe, c'est la hauteur des soulèvements qui varie pendant un ergogramme typique de Mosso, tandis que deux autres facteurs fondamentaux du travail, à savoir le rythme et la charge, sont constants. Les séries de Treves font varier le poids, tout en laissant la hauteur des soulèvements et le rythme à un niveau constant. Pour compléter le tableau, il serait donc indiqué d'étudier encore le troisième cas à une valeur variable, à savoir: rythme graduellement s'abaissant au fur et à mesure de la fatigue, poids et hauteur des soulèvements constants. Cependant ce mode n'a pas encore été l'objet d'investigations. Treves a fait, il est vrai, une série d'ergogrammes (18) où, au cours de la fatigue, le sujet parvenait à prendre un rythme spontané, relativement lent. Mais à en juger du compte rendu un peu laconique, c'étaient alors deux valeurs qui variaient, les expériences s'exécutant à l'ergographe modifié de cet auteur (19) à poids graduellement allégé. En outre, l'étude très intéressante de Treves rentre plutôt au domaine de psycho-physiologie, car le ralentissement nécessaire n'est pas ici évalué par l'expérimentateur d'après des données précises, mais il est pris spontanément par le sujet. De l'autre côté, les résultats de

cet auteur rendent la question posée ci-dessus plus actuelle, en démontrant que c'est la nature même qui cherche à remédier à la fatigue, en ralentissant le rythme.

Il y a, du reste, d'exemples nombreux, dans les genres divers du travail spontané, qui peuvent être classés comme travail à charge et ampleur du mouvement fixes et à rythme variable. Chez le cycliste, l'ampleur des mouvements reste rigoureusement constante; la résistance, à conditions de la route, du vent, etc., égales, ne subit non plus des variations importantes; en ce cas, ce n'est que par le rythme que la fatigue peut se manifester. Un ouvrier, mouvant une manivelle, présente aussi des conditions analogues, ainsi qu'un marcheur montant l'escalier. Même dans les modes du travail où le degré de raccourcissement des muscles n'est pas réglé par les circonstances extérieures, il arrive assez souvent que les oscillations de l'ampleur du mouvement deviennent insignifiantes en comparaison avec les changements de la cadence, la résistance gardant le même niveau. Ainsi, on conçoit facilement qu'un nageur remplit très souvent ces conditions. Pour la marche, Demeny (3) a publié les résultats d'une expérience exécutée sur 227 soldats, élèves de l'école gymnastique militaire de Joinville-le-Pont. Pendant une excursion de 44 kilomètres durant 10 h. environ, on enregistrait la vitesse, la cadence et la longueur des pas; il s'ensuit que la courbe de la vitesse va presque parallèlement à celle de la cadence, la longueur des pas ne variant que très peu.

Ces quelques remarques suffiront peut-être à démontrer qu'il ne s'agit pas dans notre étude d'investigation des conditions tout à fait artificielles, malgré la lacune vaste entre le travail d'un petit muscle donnant rythmiquement des raccourcissements maxima et très rapides d'un côté et les combinaisons complexes de contractions de l'autre côté qui ont lieu dans les divers genres de locomotion et de travail manuel.

B. Méthode.

Comme appareil, j'ai adopté l'ergographe de Mosso, fourni par Petzold (Leipzig). Au cours des expériences, j'étais obligé de le modifier sur plusieurs points, surtout pour l'adapter mieux aux travaux à longue durée et à charge élevée. Ainsi, pour pouvoir bien régler la position relative du soutien de l'avant-bras et du traîneau,

j'ai fait faire, dans la planche en bois du soutien, deux fissures transverses à travers lesquelles on pouvait fixer la planche à la table, au moyen des écrous, en deux positions diverses, l'une pour la main gauche, l'autre pour la main droite. Sans cela, on ne pouvait obtenir la position de la corde dans l'axe de l'appareil. Il m'est arrivé maintes fois, surtout quand je travaillais avec des poids lourds, que la plaque en fer du soutien de l'avant-bras s'est dégagée dans son ensemble, tirée en haut par un mouvement associé de l'avant-bras. Ce défaut fut corrigé, en ajoutant un écrou à la base des pieds de la plaque. Quant aux supports destinés à fixer l'avant-bras, j'ai trouvé, en accord avec Zoth (21), qu'on peut éloigner ceux de derrière sans aucun inconvénient. En revanche, ceux qui fixent la région du carpe ont une importance capitale. Pendant des séries prolongées, il arrivait que la fixation, solide au début, s'est relâchée peu à peu, pour permettre des mouvements associés modifiant le tracé. On a alors façonné les montants verticaux des supports de telle sorte que leurs mouvements rotatoires autour de leur axe ont été exclus; en outre, on a fait les vis qui fixent les supports, en acier et à tête quadrilatérale, à être réglées au moyen d'une clef. Pour éviter des lésions de la peau, on a dû rembourrer les supports beaucoup plus fortement. Pour la même raison, il s'est montré nécessaire de refaire les tuyaux pour les doigts index et annulaire de façon à pouvoir être ouverts de côté et de rembourrer légèrement leur surface intérieure, ce qui nous mettait à même de les adapter mieux aux doigts. L'anneau de cuir, servant à attacher la corde de l'appareil au doigt médus, ne s'est pas montré assez sûr dans les séries de longue durée; nous l'avons remplacé, à la fin d'épreuves nombreuses, par le petit appareil de Zimmermann qui s'adapte à merveille au doigt à l'aide de deux vis. Cet appareil, destiné pour un autre modèle de l'ergographe où la main travaille en pronation, se heurte, il est vrai, à la plaque du soutien pendant l'extension du médus; mais on remédie très facilement à cet inconvénient, en élargissant un peu la fente médiane de la plaque. Enfin, la corde de l'ergographe a dû être choisie parmi les plus résistantes. Quant aux moyens de prévenir des oscillations trop gênantes, causées par l'inertie de la charge, j'ai adopté ceux de Zoth (l. c.), sans éviter pourtant le fonctionnement du ruban à millimètres si imprécis que j'ai renoncé entièrement à m'en servir.

Toutes les expériences furent exécutées sur moi-même¹⁾. Pour nous mettre à l'abri des interruptions de toute sorte, des bruits etc., qui pourraient influencer les résultats (Féré 4), on a choisi, pour ce travail, une chambre à part, éloignée du reste de l'institut. Le sujet menait, durant la période d'expériences, une vie sensiblement régulière. Presque toujours les séries étaient faites aux mêmes heures de la journée, de 10 h. du matin jusqu'à midi environ. En outre, on a mis en considération les courbes quotidiennes du travail (Maggiora 13, Patrizi 15) et ce n'est qu'en cas d'une modification des résultats, contraire aux données de ces courbes, que nous avons cherché d'autres causes.

La table fut fixée au plancher et on a marqué sur ce dernier les positions de la chaise du sujet, symétriquement, pour le travail des deux mains, pour remédier aux sources d'erreur consistant en changements de position (Zoth l. c., Féré 5). Mais il n'a pas fallu aller plus loin en fixation exacte de l'angle compris entre le bras et l'avant-bras, car une expérience a prouvé que des changements de cet angle, allant de 30° jusqu'à 90°, n'avaient aucune influence marquée sur la hauteur des soulèvements. Le tronc était libre, légèrement penché en avant. Le tuyau de Zimmermann fut adapté au doigt médius de sorte qu'il immobilisait parfaitement la deuxième articulation interphalangienne, tout en laissant libre la première. Sa position était déterminée en état de flexion complète du doigt, sans charge, en l'avancant jusqu'au contact avec la première phalange. On obtenait de sorte une fixation sûre et, à la fois, l'insertion de la corde toujours au même point du doigt. Le mouvement se faisait alors aux deux articulations, ce qui n'introduit pas un mécanisme nouveau, en comparaison avec les expériences faites à l'aide de l'anneau de cuir, car, là aussi, les mouvements dans la deuxième articulation interphalangienne ne jouent pas un rôle important (Zoth l. c.). J'ai essayé aussi de travailler au moyen d'une seule articulation (métacarpo-phalangienne), en fixant le tuyau plus haut. Mais les oscillations singulièrement petites de la hauteur des soulèvements, même en cas du changement de la charge, m'ont

¹⁾ Voici quelques données sur ma personne: âge 34 ans, taille 1.72 m., poids 72 kg, complètement sain, pratiquant journellement la gymnastique médicale et le massage, s'adonnant, en outre, régulièrement aux sports (bicyclette, alpinisme, skis).

averti qu'il s'agit alors d'un mode de mouvement qui atteint trop tôt son maximum, à cause de la structure de l'articulation, et se prête ainsi moins bien pour l'étude de la fatigue.

En matière du maniement de la vis horizontale qui sert de support au traîneau de l'appareil, j'ai suivi les conseils de Zoth (l. c.). Pour compléter l'énumération des soins que j'ai mis pour rendre les résultats comparables entre eux, j'ajoute que j'ai tâché de donner, en chaque contraction, un effort maximum, et que chaque relâchement suivait immédiatement la contraction, toutes les deux phases s'effectuant le plus rapidement possible.

On a fait 35 expériences, de la moitié du décembre 1906 jusqu'à la fin du février 1907. L'ordre usuel de chaque expérience était suivant. Au début, on déterminait (planche XI, fig. 1, à gauche) la hauteur des soulèvements pour les poids différents, en soulevant chacun d'eux, au rythme très lent, 4 à 6 fois. De là on calculait le „poids maximal initial“ (Treves), c'est-à-dire le poids avec lequel le muscle donne, en un soulèvement, la plus grande valeur du travail. Puis, c'était la pause de réparation complète (Erholungspause, Zoth l. c.) qu'on évaluait à la manière indiquée par l'auteur cité (planche XI, fig. 1, à droite). On traçait alors, sur le cylindre noirci, au moyen de la plume de l'appareil, une ligne horizontale au niveau du soulèvement maximum pour le poids donné, puis deux autres lignes, une à 2·5 et l'autre à 5 mm au-dessous d'elle. (Plus tard, j'ai procédé à la manière de Treves: la deuxième ligne à la distance de $\frac{1}{10} h$ de la première, [h = soulèvement maximum], la troisième à $\frac{1}{20} h$ au-dessous de la deuxième). On commence l'expérience par un rythme un peu plus lent que celui qui suffirait à peine à permettre une réparation complète du muscle, à en juger des expériences précédentes. On exécute quelques dizaines (20 à 30) de contractions à ce rythme, puis à un rythme un peu plus rapide, jusqu'à ce qu'on obtienne un abaissement manifeste. Le rythme voisin, qui n'a pas encore donné d'abaissement — voilà le rythme à réparation complète (6 sec. à la fig. 1, pl. XI). Nous verrons plus loin que cette méthode n'a donné, dans notre étude, que des résultats approximatifs. Néanmoins, elle nous a fourni les données les plus précieuses sur l'état de la réparabilité du muscle.

Suivait, enfin, une série de contractions à charge et à hauteur du soulèvement constantes et à rythme graduellement ralenti, dont

la fig. 1, pl. XII, nous donne un fragment. (NB. Le tracé de cette fig. se lit de droite à gauche, contrairement à la fig. 1, pl. XI). On y voit qu'en matière du contrôle du niveau des soulèvements j'ai suivi la méthode de Treves (l. c.). C'est encore sur le point d'évaluation du moment auquel on procédait au changement du rythme, que j'ai adopté l'abaissement des soulèvements de $\frac{1}{10}$ pour indice, tout comme l'auteur cité l'a fait pour l'allègement de la charge.

Le rythme était réglé par un métronome. Le changement du rythme s'effectuait d'une manière bien simple. Le métronome battait une fois par seconde. Prenons le cas où l'on commençait par le rythme 4 sec. = 15 fois par min.; lorsque la hauteur des soulèvements a tombé définitivement au-dessous de la ligne horizontale, tracée à la hauteur de $\frac{9}{10}$ du soulèvement maximum au début, un aide avertissait le sujet, ou bien il le voyait lui même dans un miroir convenablement placé. Le sujet changeait alors le rythme, ne faisant, par exemple, qu'un soulèvement toutes les 5 sec. au lieu de 4 sec., et l'aide marquait ce moment sur le cylindre noirci. Bien que primitive en apparence, cette méthode s'est montrée tout à fait satisfaisante au bout d'un court temps d'exercice, des erreurs n'arrivant que très rarement. L'unique inconvénient sérieux consistait dans l'impossibilité d'une gradation plus précise, jusqu'aux fractions d'une seconde, ce qui se laissait sentir surtout aux rythmes rapides. Mais, eu égard à des phénomènes un peu grossiers dont il s'agit ici, il est bien probable que ce manque de précision n'a pas trop altéré nos résultats. Le mode de gradation du rythme, nécessaire pour rétablir la hauteur primitive des soulèvements après chaque abaissement de $\frac{1}{10}$, faisait l'objet de nombreuses épreuves. J'ai fini par adopter une progression, dans laquelle chaque rythme suivant diffère de $\frac{1}{4}$ environ du précédent. Si le rythme initial = R , voici la progression:

$$R, R\left(1 - \frac{1}{n}\right), R\left(1 - \frac{1}{n}\right)^2, \dots R\left(1 - \frac{1}{n}\right)^q,$$

où $n = 4$ environ et q correspond au nombre de changements du rythme. Aux séries à rythme rapide, n assumait, au début, une valeur plus basse, pour la raison mentionnée ci-dessus. Mais il n'est pas invraisemblable que, dans ce cas, l'appareil neuro-musculaire exigeait une gradation du rythme un peu plus brusque, question que nous traiterons encore au chapitre suivant.

Il va sans dire que la méthode décrite laisse encore un terrain assez vaste aux améliorations; j'ai imaginé, pour une étude future, un mécanisme plus exact du changement du rythme et j'en rendrai compte prochainement.

Passons à la mensuration des tracés. A cause de la précision imparfaite de la bande à millimètres annexée à l'ergographe, nous avons dû mesurer chaque soulèvement immédiatement, à l'aide d'un compas. Puis, on a calculé le rendement du travail pour des périodes assez courtes, comptant le plus souvent 24 sec. Mais, vu les changements du rythme, il était impossible de ne pas laisser varier un peu la durée de ces périodes d'un temps à l'autre. Il s'ensuit qu'en prenant pour point de départ le travail total d'une période nous courrions le risque d'obtenir une courbe contenant des oscillations factices provoquées par les différences de durée des périodes. C'est ce qui nous a amené à tracer nos courbes non d'après les valeurs absolues du travail, mais bien d'après le rendement par seconde, calculé pour chaque période, valeur tout à fait indépendante de la durée de ces périodes (planche XII, fig. 2). Quant aux autres courbes, intercalées dans le texte, elles trouveront plus loin leur explication.

C. Résultats.

Nos expériences peuvent être divisées en deux groupes. Le premier comprend 15 séries de contractions à rythme initial considérablement supérieur au rythme à réparation complète. Les séries de l'autre groupe, au contraire, commencent par le rythme à réparation complète même, ou bien par une cadence encore plus lente.

Quant au premier groupe, le premier résultat à noter est que j'ai réussi, dans 10 séries sur 15, à maintenir les hauteurs des soulèvements à un niveau sensiblement constant, en changeant le rythme d'un temps à l'autre, ainsi que j'ai décrit dans le chapitre précédent. En un mot, il y a du „travail constant“, tout comme dans les expériences de Treves (l. c.). Pourquoi n'ai-je pas eu de succès, à cet égard, dans toutes les séries? En examinant de plus près les 5 séries à hauteur de contractions constamment abaissée au cours de l'expérience, nous voyons, 1-o, que ce sont justement les séries de début (du 7-ème au 17-ème jour d'entraînement). 2-o, qu'elles sont exécutées toutes avec le poids maximum (5 à 7 kg), et 3-o, que la première série à travail à peu près constant était faite

le même jour que la dernière à travail inconstant, mais alors avec un poids plus léger (3 kg). Abstraction faite des petites sources d'erreur inévitables, qui peuvent être supposées surtout dans les expériences de début, on doit alors chercher la cause dans le muscle mal entraîné qui avait encore peu de réparabilité en soulevant des poids lourds. Dans la seconde moitié de la période d'entraînement (du 37-ème au 77-ème jour) j'arrivais facilement à maintenir le niveau du travail constant, tout en travaillant avec des charges élevées. Nous traiterons encore plus loin, le degré d'exactitude du terme „travail constant“ et les oscillations de la hauteur des soulèvements.

Passons maintenant aux courbes de rendement du travail, réunies sur la planche XII. On y voit quelques tracés d'après les expériences du premier groupe, pourvus des numéros XVIII, XIX, XX, XXI, XXIV, XXVIII et XXXVI. Abstraction faite de la descente en escalier et des oscillations, ils ont un parcours comparable à des paraboles (voir plus loin), la valeur du rendement décroissant plus rapidement au début et de plus en plus lentement ensuite. Sur ce point, il y a une ressemblance marquée entre nos courbes et celles de Treves (l. c.). De plus, quand on dresse des courbes de rythme pour les mêmes expériences (fig. 1), il est évident qu'elles ont un parcours tout à fait analogue aux courbes de rendement; toutes les valeurs du rythme, multipliées par un facteur constant pour chaque expérience, donnent à peu près la valeur du rendement du point correspondant. Si nous désignons le rendement du travail par seconde — T_s , le rythme — R , la hauteur moyenne du soulèvement — h , et le poids — P , alors:

$$T_s = R \frac{hP}{60} = R \cdot c,$$

la valeur de c restant constante pour la même expérience. Ainsi, par exemple, dans l'expérience XXXVI (27 février), $h = 50.71$, $P = 6$, alors $c = 5.071$. Nous donnons ci-dessous les valeurs du rendement calculées d'après cette formule, à côté des valeurs réalisées dans l'expérience:

Valeurs calculées		Valeurs réalisées du rendement (en kg m. sec.)
$R = 60$,	304.26	300.74
$R = 30$,	152.13	152.77
$R = 20$,	101.42	101.88
$R = 15$,	76.06	75.18

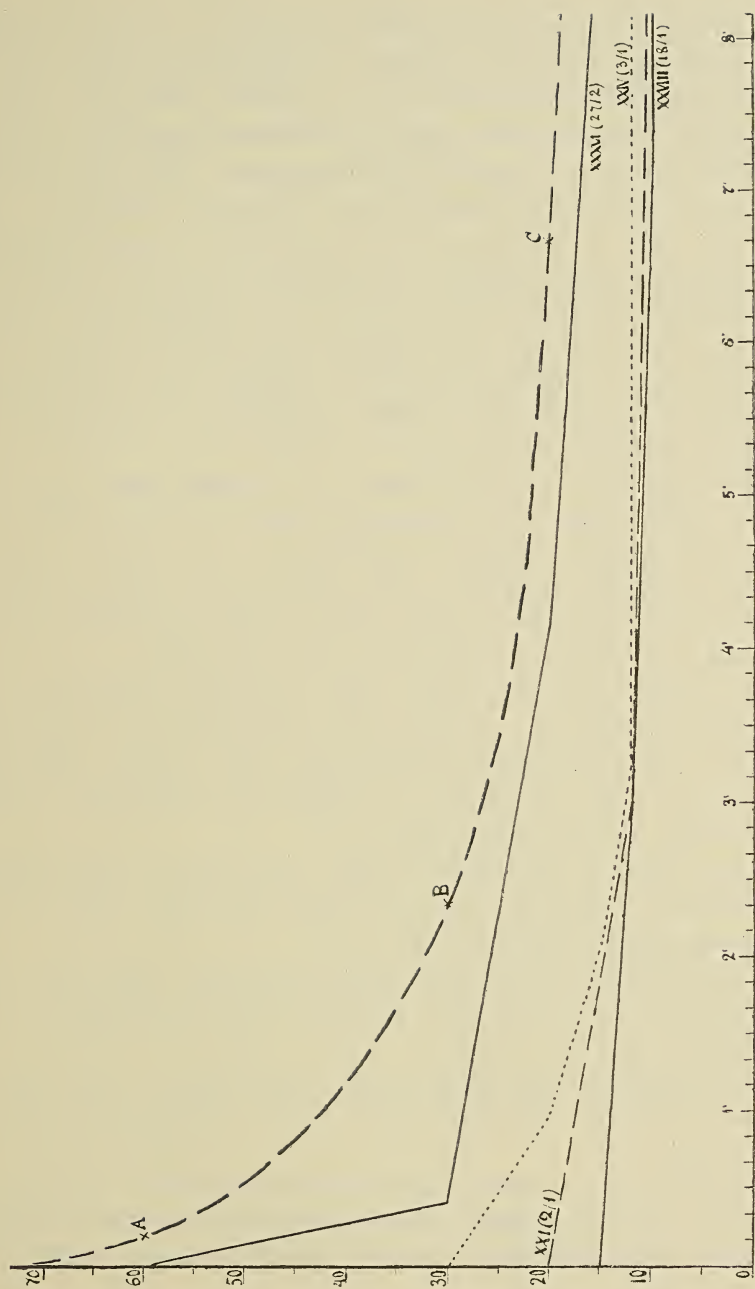


Fig. 1.

Nous trouvons, il est vrai, parfois des exceptions de cette règle du parcours quasi-parabolique. Mais on peut, en ces cas, déceler comme cause, un parcours atypique de l'expérience. Ainsi, dans la courbe XVIII (29 décembre), il y a, près du début, une période ascendante assez marquée; quand on examine l'ergogramme correspondant, on trouve, justement dans cette période, deux interruptions, de 24 sec. chacune, qui amenèrent une réparation complète. Dans la courbe XIX du même jour, on laissa tomber la hauteur des soulèvements, au rythme initial (2''), jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de la valeur primitive; voilà pourquoi le travail ne devient constant qu'au rythme de 8'', et que la courbe du rendement prend, jusqu'à ce point, une marche un peu irrégulière. Les séries ultérieures, qui suivent rigoureusement le mode décrit au chapitre précédent, sont exemptes d'irrégularités de cette sorte.

La longueur des périodes à un rythme donné varie tellement qu'on ne peut la subordonner à une loi précise. Nous en donnerons ci-dessous quelques épreuves:

Exp. XX (31 décembre), poids 3 kg, main gauche. Périodes: rythme 4''—2' 12'', 6''—11' 48'', 8''—7' 12'', 10''—2' 20'', 12''—19', 15''—15' 15'' (sans abaissement); total, 55' 47''.

Exp. XXI (2 janvier), poids 3 kg, main droite. Périodes: 3''—2' 36'', 4''—7' 24'', 5'' — jusqu'à la fin, sans abaissement; total, 29'.

Exp. XXIV (3 janvier), poids 2 kg, main gauche. Périodes: 2''—1', 3''—1' 6'', 4''—1' 8'', 5''—8' 20'', 6''—1' 48'', 8''—1' 16'', 10''—1' 30'', 12''—2'; total, 18' 8''.

Exp. XXVIII (18 janvier), poids 6 kg (max.), main gauche. Périodes: 4''—2' 48'', 5''—4' 35'', 6''—18', 8''—5' 36'', 10''—6' 10'' (sans abaissement); total, 29' 46''.

Exp. XXXIII (21 février), poids 6 kg (max.), main droite. Périodes: 2''—1' 14'', 3''—2' 15'', 4''—6' 40'' (sans abaissement); total, 10' 9''.

Exp. XXXVI (27 février), poids 6 kg (max.), main gauche. Périodes: 1''—24'', 2''—3' 24'', 3''—5', 4''—3' 12'' (sans abaissement); total, 12'.

On y voit que la marche de la durée des périodes est en général tout à fait irrégulière; ce n'est que dans une partie des expériences (XXI, XXXIII, XXXVI) qu'elles vont en augmentant plus ou moins nettement.

Je n'ai pu constater non plus l'existence d'une „période cons-

tante“¹⁾ à la fin de l'expérience, bien que plusieurs expériences eussent une durée considérable (jusqu'à une heure). On ne peut, il est vrai, exclure la possibilité de l'existence d'une période pareille; des expériences plus nombreuses et plus prolongées la découvriront peut-être. Toutefois, en comparaison avec les courbes de Treves (l. c.), cette période, si elle existait, ne commencerait que beaucoup plus tard.

Théoriquement on pourrait prévoir l'influence des facteurs suivants sur la forme de la courbe: 1-o, du rapport du rythme initial au rythme à réparation complète, 2-o, du degré de l'abaissement de la hauteur des soulèvements, qui est suivi du changement du rythme, 3-o, de la différence entre les rythmes voisins. En effet, on peut constater cette influence, quoique ne se manifestant parfois qu'un peu grossièrement. Sur la planche XII, ce sont généralement les courbes commençant par un rythme relativement rapide, dont la période initiale est la plus courte. Ici appartient la courbe pleine de l'exp. XXXVI (27 février), et la courbe pointillée de l'exp. XXIV (3 janvier), dont le rythme initial est égal au double rythme à réparation complète. On doit, sans doute, compter ici aussi la courbe (composée de petites croix) de l'exp. XIX (29 décembre); quoique on n'ait pas déterminé le rythme à réparation complète le même jour, il était, 2 jours après, beaucoup plus lent que le rythme initial le 29 décembre (supérieur à 4''). Mais il y a une exception. La courbe pleine de l'exp. XXVIII (18 janvier) prend un parcours très peu escarpé, bien que le rythme initial soit, ici aussi, égal au double rythme à réparation complète. Cette exception fournit, à mon avis, la preuve qu'on doit reconnaître, à côté de la valeur relative, aussi la valeur absolue du rythme, comme un facteur dominant les phénomènes de la fatigue. Ce jour-là, la pause de réparation complète était, pour le poids maximum (6 kg), égale à 8 sec., le rythme initial alors 4 sec., ce que nous pouvons considérer comme un rythme très lent, à côté de 2'' de l'exp. XIX et XXIV, ou de 1'' de l'exp. XXXVI.

Nous avons déjà remarqué plus haut que dans l'exp. XIX (29 décembre), on n'a pas changé le rythme initial après l'abaissement de la hauteur des soulèvements de $\frac{1}{10}$, comme d'ordinaire, mais on

¹⁾ Nous entendons sous ce terme une période pratiquement infinie du travail constant à rythme constant (final), analogue au „poids final“ de Treves.

l'a laissé tomber jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de la valeur initiale. Nous y voyons la cause principale de l'abaissement brusque de cette courbe, à la fin de la 1-e période et quelque temps après.

Quant à la gradation des rythmes, j'ai suivi, en général, une progression décrite au chapitre précédent. Mais, à cause de difficultés techniques, il y avait d'exceptions, surtout aux rythmes rapides. Ainsi, les rythmes initiaux: 1'', 2'', 3'', donnent une progression beaucoup plus brusque, ce qui se manifeste aux différences de hauteur plus importantes entre les périodes de début des courbes XIX, XXIV et XXXVI. Du reste, il est bien probable que, dans ces cas, la gradation, choisie ainsi à cause de circonstances extérieures, répond mieux aux besoins de l'appareil neuro-musculaire, qu'une progression uniforme. S'il y avait une réparation plus que suffisante à cause des changements du rythme trop brusques au début, cela se trahirait peut-être par la durée plus longue de la 2-e ou de la 3-e période. Cette supposition semble se vérifier à la courbe XXXVI, où la 2-e période se traîne jusqu'au delà de 3 min., ce qu'on pourrait attribuer au doublement de la pause; mais il n'y a certainement rien de pareil à la courbe XXIV, dont la 2-e période est bien courte. On peut donc supposer que, dans certaines limites, les grandes fréquences au début de l'expérience exigent une gradation plus brusque.

La charge ne semble pas avoir une influence décisive sur la forme de la courbe. Si l'on compare les tracés correspondants aux expériences à poids lourd (XVIII, XXVIII, XXXVI) à ceux à poids léger (XIX, XX, XXI, XXIV), ces deux catégories ne se différencient par aucun signe essentiel. En outre, nous voyons deux courbes jumelles (XXI et XXVIII), qu'on pourrait facilement confondre, quoique l'une d'elles soit exécutée à charge double en comparaison avec l'autre. Ces remarques ont trait non seulement aux valeurs absolues, mais aussi aux valeurs relatives des poids (c'est-à-dire, aux poids comparés au poids maximum du même jour), car, comme nous le verrons plus loin, l'entraînement n'a eu que très peu d'influence sur la valeur du poids maximum.

Parmi les séries du second groupe (rythme initial égal ou plus lent du rythme à réparation complète), le travail reste „constant“ dans 5 exp. sur 10, ce qui veut dire que les hauteurs des soulèvements ne tombent pas au-dessous des $\frac{9}{10}$ de la valeur initiale. Mais, néanmoins, on voit clairement aux courbes XXXIV et

XXXV (27 février, planche XII) que le rendement de travail s'abaisse pendant l'expérience. La fig. 1, pl. XI démontre qu'à l'exp. IX (18 décembre) la pause 5'', déterminée selon la méthode de Zoth (l. c.) devient insuffisante au bout de 5 min. 6 sec. Le même cas se présente dans les exp. XXIII, XXIX, XXXI et XXXII. Nous donnons ci-dessus quelques détails:

Exp. IX (18 décembre), poids 5 kg (max.), main gauche. Rythme à réparation complète = 5''; après 5 min. 6 sec. de travail — 6''.

Exp. XXIII (3 janvier), poids 2 kg, main gauche. Le rythme 4'', déterminé comme r. à r. c., cesse de l'être au bout de 11 min. de travail.

Exp. XXV (17 janvier), poids 2 kg, main droite. 18 min. de travail constant au rythme 3 sec. Le r. à r. c. n'était pas déterminé, mais il devrait être supérieur à 20 soulèvements par min.

Exp. XXVI (17 janvier), main gauche, le reste comme XXV.

Exp. XXVII (18 janvier), poids 2 kg, main gauche. R. à r. c. = 2''. Travail constant au rythme 3'' pendant 20 min.

Exp. XXIX (19 janvier), poids 6 kg, main gauche. R. à r. c. = 3''; mais, après 19 min. 45 sec. de travail, on a dû le changer à 4 sec., qui se montrent suffisantes jusqu'au bout de l'expérience (11 min. 56 sec.).

Exp. XXXI (30 janvier), poids 6 kg, main droite. R. à r. c. = 3'', mais il cesse de l'être après 6' 18'' de travail. On change le rythme pour 4'', qui ne sont suffisantes que pendant 4 min. 56 sec. suivantes. Ensuite, on prend le rythme de 6'' jusqu'à la fin de l'exp. (3 min. 18 sec.).

Exp. XXXII (11 février), poids 8 kg (max.), main gauche. Le même rythme à r. c., qui, après 8' 30'', doit être changé pour 4''.

Exp. XXXIV (27 février), poids 6 kg (max.), main gauche. 11 h. 20 min. du matin. R. à r. c. = 3'', qui fournit un travail „constant“ (voir plus haut) de 8 min. 50 sec.

Exp. XXXV, le même jour, toutes conditions semblables, sauf le r. à r. c., qui, à 12 h. a monté à 2'' (conformément aux courbes quotidiennes de travail de Maggiora et Patrizi).

Mettant de côté les exp. XXV--XXVII, où le rythme était plus lent que le r. à r. c., nous avons alors dans toutes les séries un abaissement manifeste de la hauteur des soulèvements pendant le travail au „rythme à réparation complète“, déterminé d'après Zoth. Cela semble prouver que ce terme, introduit

par ce savant, n'a qu'une signification relative, au moins s'il ne s'agit pas des sujets aussi admirablement entraînés que Zoth lui-même. Pour les conditions dans lesquelles se trouvait mon appareil neuromusculaire pendant cette série d'expériences, il serait indiqué, en examinant ses relations aux rythmes divers, d'évaluer la durée du travail constant à chaque rythme.

Passons maintenant à la comparaison des deux groupes d'expériences, traités ci-dessus, au point de vue de l'économie de travail. Obtient-on un rendement plus considérable, en commençant avec des rythmes rapides, ou bien avec des rythmes lents, au niveau ou au-dessous du rythme à réparation complète? Pour nous rendre compte de ces relations, il ne suffit pas d'examiner la planche XII. Il faut dessiner des courbes de la somme du travail accompli jusqu'au moment donné, ce que nous avons fait sur la fig. 2. Les ordonnées signifient ici le travail en kgm, les abscisses le temps en minutes. J'ai fait ce calcul pour les exp. XXIII et XXIV (3 janvier) aussi que pour XXXIV—XXXVI (27 février) qui étaient exécutées le même jour et avec le même poids, d'abord au rythme lent, puis au rythme rapide et graduellement ralenti. Or, on voit que les tracés correspondants aux rythmes lents, accusent une marche presque rectiligne, pendant que les exp. XXIV et XXXVI donnent des courbes quasi-paraboliques (le paramètre calculé pour les points divers va en croissant). Le 27 février, c'était le travail à rythme rapide qui l'emportait sur la série de 2'' pendant les premières 3 min. 10 sec. Puis, le travail à rythme plus lent prend le dessus. Le croisement avec le tracé de 3'' a lieu beaucoup plus tard; il faut remarquer, qu'à l'heure de l'exp. XXXVI, le rythme à réparation complète égalait 2''. Plus bas que ces trois courbes de travail avec le poids maximum (6 kg), nous trouvons l'autre couple de tracés, du 3 janvier (poids 2 kg). Malgré la même relation entre les rythmes initiaux (1:2) que le 27 février, le travail à rythme rapide et puis ralenti, montre beaucoup plus longtemps (jusqu'à 7' 5'') sa supériorité.

Il y a quelques remarques à faire. Nous avons déjà constaté plus haut que la gradation du rythme, dans l'expérience XXXVI, est vraisemblablement un peu trop brusque au début. Il s'ensuit que, au moyen d'une progression plus douce, on obtiendrait un éloignement du croisement des courbes, ou, au moins, une convexité plus accentuée du tracé XXXVI au début, ce qui veut dire que les

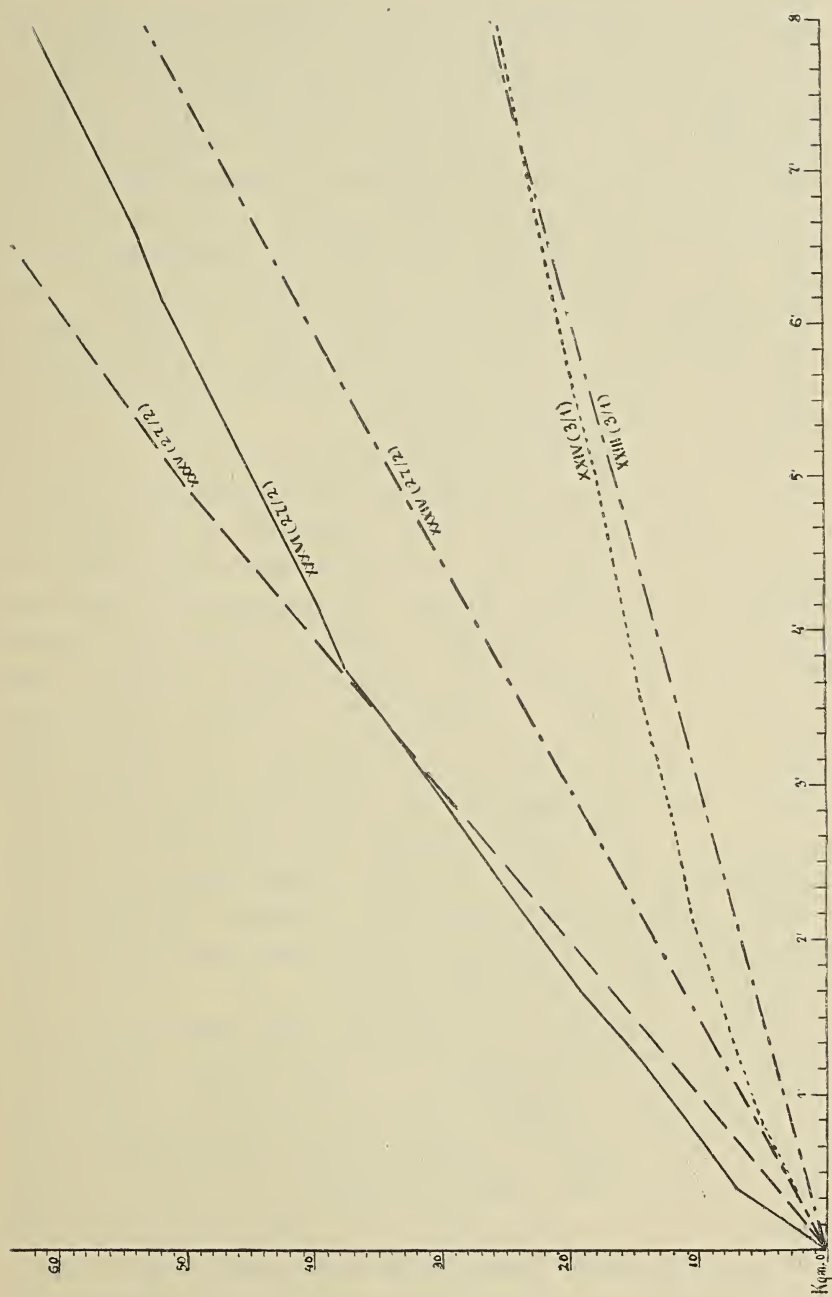


Fig. 2.

relations des deux modes de travail pourraient encore être changées à l'avantage du rythme rapide. Du reste, la série XXXVI ne montre qu'une hauteur moyenne des soulèvements de 50·71 mm, ce qui, comparé avec 53·51 de la série précédente, décèle un état de fatigue légère du muscle, sans lequel la courbe s'élèverait certainement davantage. De même, le 3 janvier, la seconde série ne donne qu'une hauteur moyenne des soulèvements de 102·4 mm, au lieu de 108·2 de la série à rythme lent constant. Le muscle était, évidemment, un peu fatigué, quoique on ne pût s'en apercevoir pendant l'expérience, à cause de l'insuffisance des méthodes de contrôle. Toutefois, aux conditions normales, sans ces circonstances secondaires, la supériorité du travail à rythme rapide pourrait être maintenue beaucoup plus longtemps.

L'étude de l'entraînement n'était pas l'un des buts principaux du travail présent. Malgré cela, les expériences ont jeté un peu de lumière sur l'influence de ce facteur sur les phénomènes étudiés. Sur la fig. 2, pl. XI sont réunies, en forme de courbes, les données qui concernent la hauteur du soulèvement, le poids maximum et le rythme à réparation complète, au cours de l'entraînement. Sur l'axe d'abscisses, j'ai marqué les jours comptés à partir du début de l'exercice à l'ergographe. Les jours soulignés fortement sont ceux du travail de la main droite, les soulignés faiblement — ceux de la main gauche. Les jours non soulignés sont ceux de repos. Les chiffres de l'axe d'ordonnées signifient, pour la courbe d'en haut, la hauteur maximum du soulèvement de 4 kg en millimètres; pour la courbe moyenne, le poids maximum en hectogrammes; pour la courbe inférieure, le rythme à réparation complète (en nombre de soulèvements par minute) avec le poids maximum; tout cela pour la main gauche.

Nous y voyons, à la courbe d'en bas, que, malgré quelques interruptions assez longues, la réparabilité du muscle, mesurée par le rythme à réparation complète, va en croissant d'une manière presque uniforme, du simple (10 soulèvements par minute) au début jusqu'au triple à la fin. (L'unique exception fut constatée le 61-er jour, où elle peut être facilement expliquée par le fait de la valeur excessive (8 kg) du poids maximum de ce jour, ainsi qu'on le voit à la courbe moyenne). Cette qualité nous semble fournir l'effet le plus important et, à la fois, le plus durable, de l'entraînement. En

outre, elle nous aide à reconnaître la cause des différences qu'on voit sur la fig. 2, pl. XII, entre les courbes du début et celles des jours plus avancés de la période du travail. Qu'on compare les courbes des exp. XVIII (29 décembre), XXVIII (18 janvier) et XXXVI (27 février) exécutées, toutes les trois, avec le poids maximum. (NB. Pour rendre la comparaison plus exacte, on devrait faire abstraction de la partie ascendante au début de l'exp. XVIII, due aux interruptions, voir plus haut, p. 302). Le premier fait à noter, c'est que les courbes des jours suivants montent, dans leur ensemble, plus haut dans une proportion des plus marquées (51:86:300·71 kgm au début). Ce phénomène est dû exclusivement aux valeurs du rythme, car la différence du poids entre l'exp. XVIII et XXVIII ne saurait donner qu'une dizaine de kgm, pendant que, de l'autre côté, la hauteur maximum du soulèvement va ici en diminuant (64 mm le 29 décembre, 57·5 mm le 18 janvier, et 54 mm le 27 février). Dans la courbe du début, on observe, comme on l'a déjà dit plus haut (p. 012), qu'à cause d'une réparabilité faible, les périodes consécutives ont une courte durée et qu'en conséquence la courbe va en tombant presque uniformément. La courbe du milieu (18 janvier), montre la réparabilité augmentée en des périodes à peu près horizontales, assez longues, superposées en escalier les unes aux autres. Enfin, le 27 février c'était, selon toute probabilité, la valeur absolue excessive du rythme initial (voir plus haut p. 303) qui l'emporta sur la réparabilité augmentée, en donnant la période très courte de début.

Les deux autres facteurs, dont la marche est représentée sur la fig. 2, pl. XI, sont loin de subir une progression aussi régulière. Ce qui nous frappe tout d'abord, c'est le parallélisme presque complet des deux courbes. Abstraction faite de la perturbation du 9-e jour, dont nous parlerons plus loin, et du sommet du 61-er jour, dont la cause reste obscure, la hauteur du soulèvement et le poids maximum ne semblent aller en augmentant qu'à la période du travail quotidien au début, ce qui rend probable la supposition que les quantités de l'appareil neuro-musculaire, desquelles ces valeurs dépendent, ne peuvent être influencées aussi durablement par l'exercice, que la réparabilité.

Il y a encore un détail qui mérite attention comme capable d'être modifié par l'exercice, à savoir, les oscillations de la

hauteur du soulèvement¹⁾. Pour étudier cette question, j'ai déterminé, pour 4 expériences, 1-0, les différences entre deux hauteurs moyennes des soulèvements, calculées pour des groupes de 24 soulèvements chacune; 2-0, les différences entre le plus haut et le plus bas soulèvement de chaque groupe susmentionné. Les chiffres trouvés ainsi, sont réunis au tableau suivant:

Exp.	Hauteur moyenne	Oscillations de la hauteur moyenne	Oscillat. de la hauteur d'un soulèvement séparé
XVIII (29 déc.)	58.7	3.8, 0.7. moy.: 2.25	15.5, 6.5, 9, moy.: 7
XXIV (3 janvier)	102.4	7.01, 0.64, 3.98, 4.74, 1.35, 3.67, moy.: 3.65	9.5, 10, 9, 16, 8, 10.5, 9, 12.5, moy.: 10.5
XXVIII (18 janv.)	53.5	2.63, 1.43, 0.31, 0.27, 2.85, 1.04, 0.32, 0.49, moy.: 1.16	13, 10.5, 8, 8, 7.5, 9.5, 9.5, 12, moy.: 12
XXXVI (27 févr.)	50.7	0.75, 0.4, 0.33, 4.81, 0.34, 4.09, 1.18, 1.31, 3.92, 1.62, 1.62, moy.: 1.92	13.5, 9, 9, 7, 8, 12, 12, 7.5, 12, 11, 8, 9.5, moy.: 9.8.

Or, les oscillations de la hauteur d'un soulèvement séparé, tombèrent à leur minimum le 3 janvier (de la valeur 10.5 mm, on doit retrancher la moitié environ, vu la hauteur moyenne du soulèvement), ce qui est en accord parfait avec les données de la fig. 2, pl. XI, qui nous montrent que c'était à la fin de la deuxième période de l'entraînement continu. Puis, à l'époque du travail en reprises espacées, l'ampleur d'oscillations monte. Quant à l'oscillation de la hauteur moyenne, on ne saurait déduire du tableau quelque chose de précis.

Reste encore à élucider la perturbation des deux courbes d'en haut de la fig. 2, pl. XI, le 9-e jour. Ce jour-là (21 décembre), j'ai fait une petite, mais très fatigante excursion (de 20 min. de durée) au traîneau suédois, nommé *sparkstötting*. C'était 20 min. après (à

¹⁾ Outre les „périodes“ de Lombard (11) il y avait, comme on le voit sur la fig. 1, pl. XI, des oscillations irrégulières.

9 h. 10 min. du matin) que j'ai évalué, pour la première fois, les hauteurs du soulèvement pour les poids divers, en trouvant, pour 3 kg — 95 mm, 4 kg — 87 mm, 5 kg — 77 mm, 6 kg — 59 mm, 7 kg — 54 mm, 8 kg — 44 mm, d'où j'ai calculé le poids maximum = 7 kg. A 12 h. 7 min., j'ai répété l'expérience, ne trouvant que 3 kg — 88 mm, 4 kg — 68, 5 kg — 52, 6 kg — 40, 7 kg — 32, 8 kg — 24,5, poids max. = 4 kg. Entre ces deux mensurations, on n'a fait qu'une série de travail à peu près constant, de 9 h. 45 min. jusqu'à 10 h., avec la même main (gauche), et une expérience analogue, avec la main droite, à 11 h. A midi, on pouvait être certain que la main gauche n'avait pas de trace de fatigue locale. D'où venait cette excitation le matin, suivie d'une dépression à midi, contrairement à la courbe quotidienne du travail (Maggiore. Patrizi l. c.)? Il serait difficile de se soustraire à la supposition que c'est la fatigue générale (très marquée au cours de la première mensuration) qui, par l'intermédiaire de la circulation accélérée, provoqua ce phénomène, comme Guillemet (7) l'a déjà constaté, dynamométriquement, pour la bicyclette, et Kronecker et Cutter (10) pour la marche, à l'aide de l'ergographe.

D. Quelques considérations théoriques.

La première chose à faire, après ce compte rendu des résultats, serait de tracer une parallèle entre nos données et celles de Mosso et de Treves. A ce but, nous allons résumer ci-dessous les points les plus importants

1. Au premier coup d'oeil, nos expériences s'éloignent tout à fait des séries de Mosso (à hauteur du soulèvement variable), en rentrant, de l'autre côté, dans le type à hauteur constante, établi par Treves. Mais, là aussi, il y a une différence marquée. Dans les séries de Treves, il suffit de diminuer le poids dans la même proportion, dans laquelle la hauteur des soulèvements s'est abaissée, pour obtenir le retour à la hauteur primitive. Si nous désignons par E le rendement du travail, par p le poids, h la hauteur du soulèvement, R le rythme, à la première période de l'expérience

$$E = p h R.$$

Lorsque, à la suite de la fatigue, h s'est raccourci de $\frac{h}{m}$, le rendement tombe à :

$$E_1 = p h \left(1 - \frac{1}{m} \right) R.$$

Or, pourvu que la valeur de m ne soit pas trop petite, l'expérience prouve l'équation:

$$E_1 = p \left(1 - \frac{1}{m} \right) h R.$$

Dans nos expériences, nous avons la même équation:

$$E_1 = p h \left(1 - \frac{1}{m} \right) R,$$

qui semble permettre la transformation en:

$$E_1 = p h R \left(1 - \frac{1}{m} \right),$$

ce qui veut dire le rétablissement du niveau initial des soulèvements, sans changement de la charge, par le ralentissement du rythme de la même fraction, dont les soulèvements se sont raccourcis. Mais les faits expérimentaux nient la possibilité d'une telle transformation. Pour rétablir h , il faut que E_1 tombe à la valeur:

$$E_2 = p h R \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

où $n < m$ (dans nos expériences, $m = 10$, $n = 4$ environ, ou moins encore).

D'où vient cette divergence? On doit exclure, en première ligne, des erreurs de méthode¹⁾. Or, je dois insister sur le fait qu'au début des expériences, $n = 4$ était encore évidemment trop grand pour le maintien du travail constant et qu'aux expériences ultérieures on voyait très souvent que cette gradation du rythme suffisait à peine pour ce but. Notre mode de gradation, bien qu'un peu arbitraire, ne devrait donc pas être trop loin du minimum exigé par l'appareil neuro-musculaire même. Mais, de l'autre côté, en examinant de plus près les conditions des deux séries d'expériences, nous y voyons une différence qui pourrait, à mon avis, suffire à élucider la question posée. Dans les séries de Treves, on rétablit la

¹⁾ Toutefois il est impossible à présent d'apprécier la part que pourrait jouer, à cet égard, la différence de l'angle sous lequel agit la résistance dans l'ergographe de Mosso et celui de Treves.

hauteur du soulèvement, sans changer une valeur des plus importantes à point de vue de l'énergétique musculaire, à savoir, le travail d'une contraction ph , qui est maintenu sur le niveau obtenu sous l'influence de la fatigue, ne changeant que la relation de ses facteurs p et h . Dans nos expériences, au contraire, le travail de soulèvement doit remonter à sa valeur primitive au moyen d'un ralentissement du rythme¹⁾.

2. La deuxième différence concerne la forme de la courbe de rendement du travail. Les courbes à poids constant et à rythme constant (Mosso), qu'on peut étudier immédiatement aux ergogrammes ordinaires, vont, le plus souvent, en tombant brusquement au début, puis de plus en plus doucement, pour finir par un abaissement rapidement croissant jusqu'à zéro (parcours „en *S* italique“). Nos courbes, nous l'avons déjà dit, ont une vague ressemblance avec les paraboles. Nous avons tâché, d'après le tracé simplifié de l'expérience XXXVI à la fig. 1, de dresser la courbe idéale, dépourvue de perturbations (A B C). Elle n'est pas pourtant une parabole. On pourrait la considérer comme composée de fractions de paraboles, à paramètre décroissant plus ou moins rapidement (les paramètres calculés pour les points A, B et C sont en relation de 3:2:1 environ).

Le même cas a lieu dans les courbes de Treves, à un degré plus grand encore; puis, une ligne horizontale s'attache (période constante). De là on peut facilement déduire que notre méthode fournit une courbe de travail, intermédiaire entre celles de Mosso et de Treves.

3. Enfin, il y a encore une qualité, dans laquelle les trois modes de travail ne vont pas parallèlement. Dans les séries à poids et à rythme constants, à partir d'une certaine valeur de ces deux facteurs, le travail tombe à zéro dans un temps limité, il ne peut donc montrer une supériorité sur le travail constant (obtenu soit par diminution du poids, soit par augmentation des intervalles) qu'en une très courte période de début. Dans les séries à poids graduellement diminué, le poids final égale ce poids, avec lequel, au même rythme, le muscle peut donner, dès le début, un travail constant pratique-

¹⁾ Un phénomène dérivant, peut-être ensemble avec ce fait, d'une loi commune, a été, du reste, signalé déjà par Maggiora (l. c.) qui, pour fournir la même quantité du travail avec le poids double, a dû tripler les intervalles.

ment infini. Autrement dit, dans ce mode de travail, le commencement avec le poids maximum est absolument supérieur, au point de vue du rendement, aux séries à poids léger. Cependant, dans nos tracés, nous avons constaté que la courbe du travail à rythme graduellement ralenti, descend relativement tôt sous le niveau du travail à rythme à réparation complète. Conséquemment, le rythme rapide ne se montre supérieur qu'aux travaux d'une durée comparativement courte¹⁾. Là encore, le travail à rythme graduellement ralenti, assume une position intermédiaire entre les deux autres types pris en considération.

Laquelle de ces trois courbes mérite le plus le nom de „véritable“ courbe de travail musculaire? Cette question, il me semble, ne peut être résolue aujourd'hui. Mais, au point de vue du rendement, on devrait classer la courbe de Treves comme *optimum*, notre mode serait placé au milieu, et celui de Mosso présenterait le cas le moins prospère. Le travail volontaire spontané de l'homme et des animaux, se rapproche tantôt à l'un, tantôt à l'autre de ces trois types artificiels, ne s'en identifiant presque jamais complètement. C'est pourquoi chacun d'eux a sa raison d'être.

Une étude plus approfondie des causes qui provoquent ladite divergence des résultats, doit être réservée aux investigations futures. En premier lieu, il serait important de faire connaître le rôle du muscle et des éléments nerveux dans ces phénomènes-là. Jusqu'alors, ce problème n'est pas résolu d'une façon satisfaisante, car on ne détermine la part du système nerveux dans les phénomènes de la fatigue, qu'au moyen d'exclusion (Mosso l. c., Treves l. c., Joteyko 9), ce qui laisse toujours un champ assez vaste aux objections (20). J'ai tâché d'aborder cette question au moyen d'expériences sur les animaux à sang froid et à sang chaud, dont je rendrai compte prochainement.

L'étude présente a été exécutée au laboratoire de physiologie de l'Université de Lwów (Léopol). Je dois au directeur de cet institut, M. le professeur A. Beck, la plus vive reconnaissance pour ses précieux conseils. En outre, je remercie M. le docteur Klarfeld pour avoir bien voulu m'aider dans une partie de mon travail.

¹⁾ Du reste, ce n'est qu'une corroboration scientifique d'un axiome bien connu au monde sportif.

E. Conclusions.

1-o. Au cours du travail ergographique, on peut maintenir la hauteur des soulèvements indéfiniment au niveau à peu près constant, sans changer la charge, en ralentissant le rythme chaque fois, lorsque la hauteur s'est abaissée d'une certaine fraction.

2-o. Ce ralentissement doit s'effectuer dans une proportion plus grande que l'abaissement de la hauteur des soulèvements, qui en doit être supprimé.

3-o. La courbe de travail tracée d'après des séries obtenues de cette façon descend brusquement au début, puis de plus en plus doucement. Elle tient le milieu entre la courbe de Mosso, à poids et à rythme constants, et celle de Treves, à poids graduellement diminué.

4-o. Cette position intermédiaire se montre aussi au point de vue du rendement total du travail. Le travail constant à rythme rapide, puis ralenti, se montre supérieur aux séries à rythme lent constant, dans une plus ou moins longue période de début; dans les séries de longue durée, le travail à rythme lent finit par prendre le dessus.

Travaux cités.

1. Binet et Vasside. Un nouvel ergographe. *Année psychol.*, IV, 1898.
2. Cattell et Fullerton. On the perception of small differences. Philadelphia, 1892.
3. Demeny. *Mécanisme et éducation des mouvements*. Paris, 1904.
4. Féré. Note sur la fatigue par les sons, etc. *C. R. Soc. Biol.*, 1903.
5. — Note sur le rôle des attitudes et des mouvements associés dans le travail à l'ergographe. *C. R. Soc. Biol.*, 1904.
6. Franz S. I. On the methods of estimating the force of voluntary muscular contractions and on fatigue. *Am. Journ. of Physiol.*, IV, 1900.
7. Guillemet. La bicyclette, ses effets psycho-physiol. Paris, 1897.
8. Hough. Ergographic studies in neuromuscular fatigue. *Amer. Journ. of Physiol.* V, 1901.
9. Joteyko. L'effort nerveux et la fatigue. Liège, *Archives de Biologie*, t. XVI, 1899.
10. Kronecker et Cutter. Effets du travail etc. *C. R. Ac. Sc.* t. 131, 1900.
11. Lombard. Effets de la fatigue sur la contraction muscul. volont. *Arch. it. de Biol.* XIII, 1890.
12. Maggiora. Les lois de la fatigue étudiées dans les muscles de l'homme. *Ibidem*.
13. Idem. Influence de l'âge sur quelques phénomènes de la fatigue. *Ibid.* XXIX, 1898.

14. Mosso. Les lois de la fatigue étudiées dans les muscles de l'homme. Ibid. XIII. 1890.
 15. Patrizi. Oscillations quotidiennes du travail musculaire etc. Ibid. XVII. 1892.
 16. Scripture. Researches on voluntary effort. Stud. from Yale Psych. Lab., IV, 1896.
 17. Treves. Sur les lois du travail musculaire. Ar. it. de Biologie, XXIX (1898), XXX (1898), XXXIII (1900).
 18. Idem. Sur les conditions qui déterminent le rythme spontané etc. Compte rendu du V-e Congrès intern. de Physiol., ibid. XXXVI (1901)
 19. Idem. Modifications à l'ergographe. Ibid.
 20. Idem. Ueber den gegenwärtigen Stand unseres Wissens, die Ergographie betreffend. Pflüg. Ar., t. 88, 1901.
 21. Zoth. Ergographische Versuche über die Erholung des Muskels. Ibid., t. 111. 1906.
-

20. M. LADISLAS NATANSON m. t. *Studia nad teorią elektromagnetyczną dyspersyi i extynkcyi w ciałach gazowych. (On the Electromagnetic Theory of Dispersion and Extinction in Gaseous Bodies). (Sur la théorie électro-magnétique de la dispersion et de l'extinction dans les corps gazeux).*

It is now generally accepted that molecules of material bodies contain "electrons" or small corpuscles having definite electric charges. The vibrations of such corpuscles about their positions of equilibrium must be modified when subjected to periodically varying electromagnetic forces; we shall therefore be enabled to explain the phenomena of dispersion and extinction on the basis of the electronic hypothesis; and from a detailed study of dispersion and extinction we can expect to derive a considerable amount of guidance as to the properties which are to be attributed to electrons, and to forces acting on electrons.

§ 1. In what follows we shall consider a homogeneous isotropic body composed of a very large number of molecules. We suppose that every molecule can be treated as an independent system; we adopt, however, the usual fundamental assumption generally admitted in Molecular Theories according to which independent molecular quantities when averaged over finite portions of the medium lead to values which are perfectly definite and regular.

Let us write l for the mean distance between neighbouring molecules which we define thus:

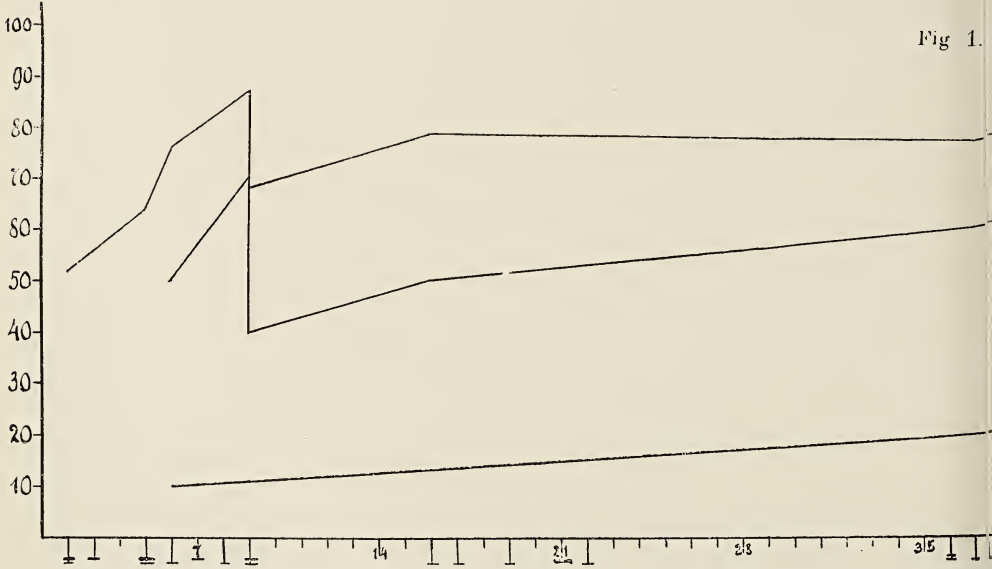
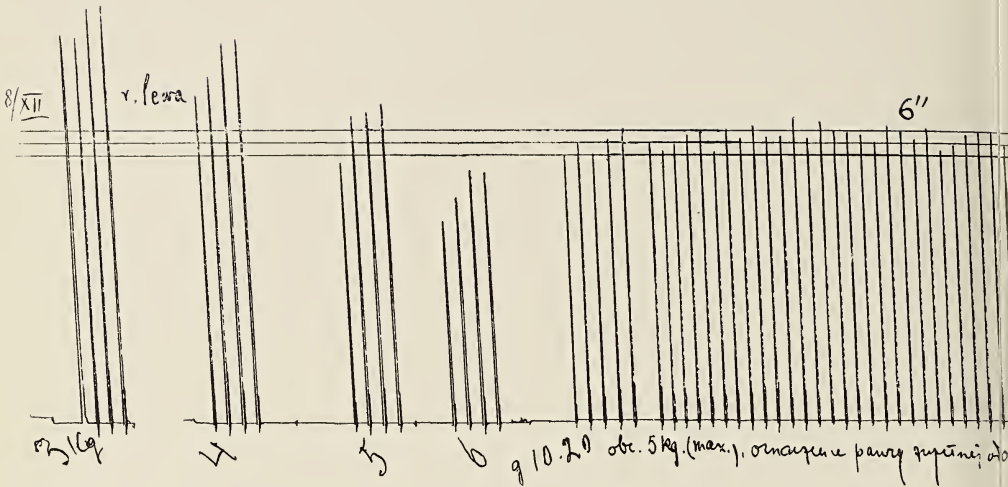
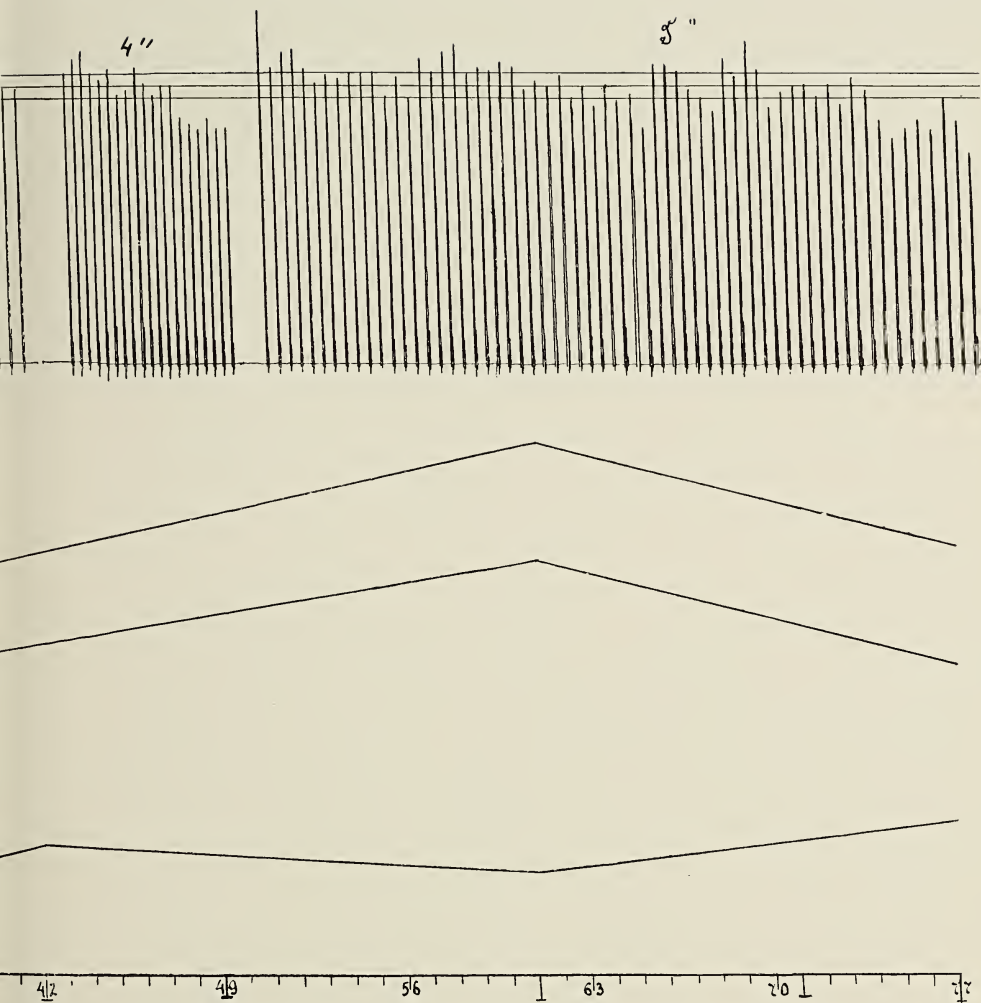


Fig 1.

Fig.



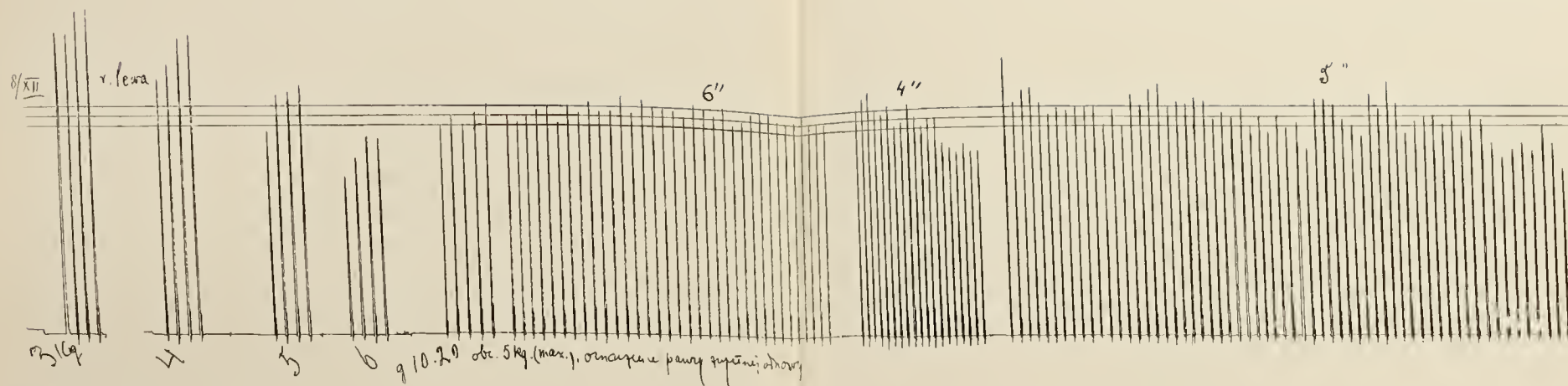


Fig. 1.

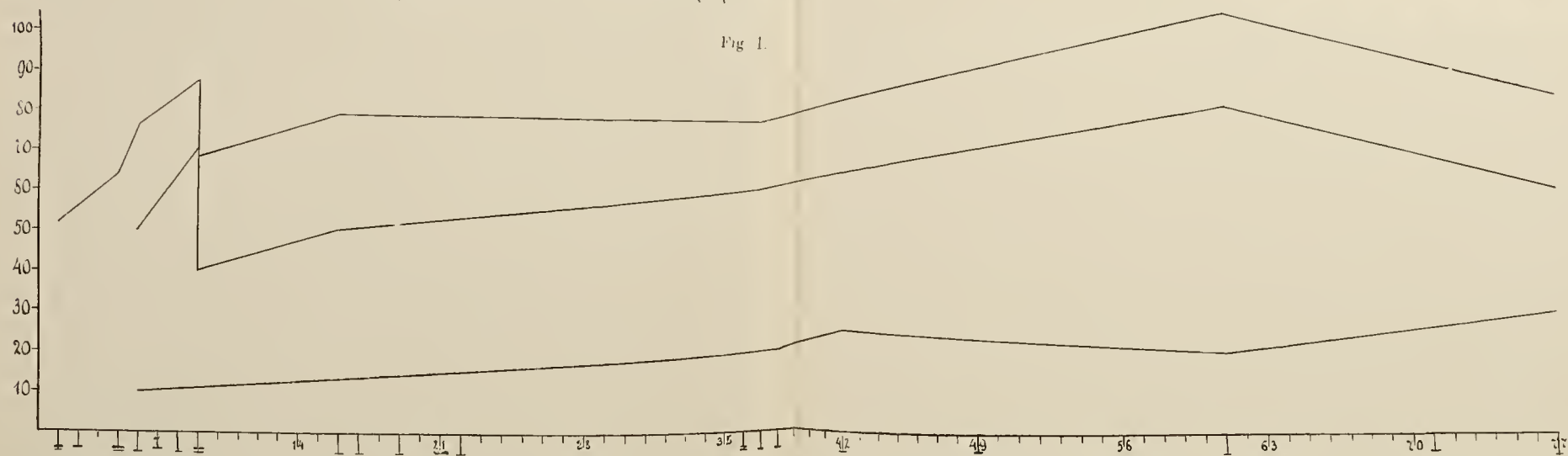
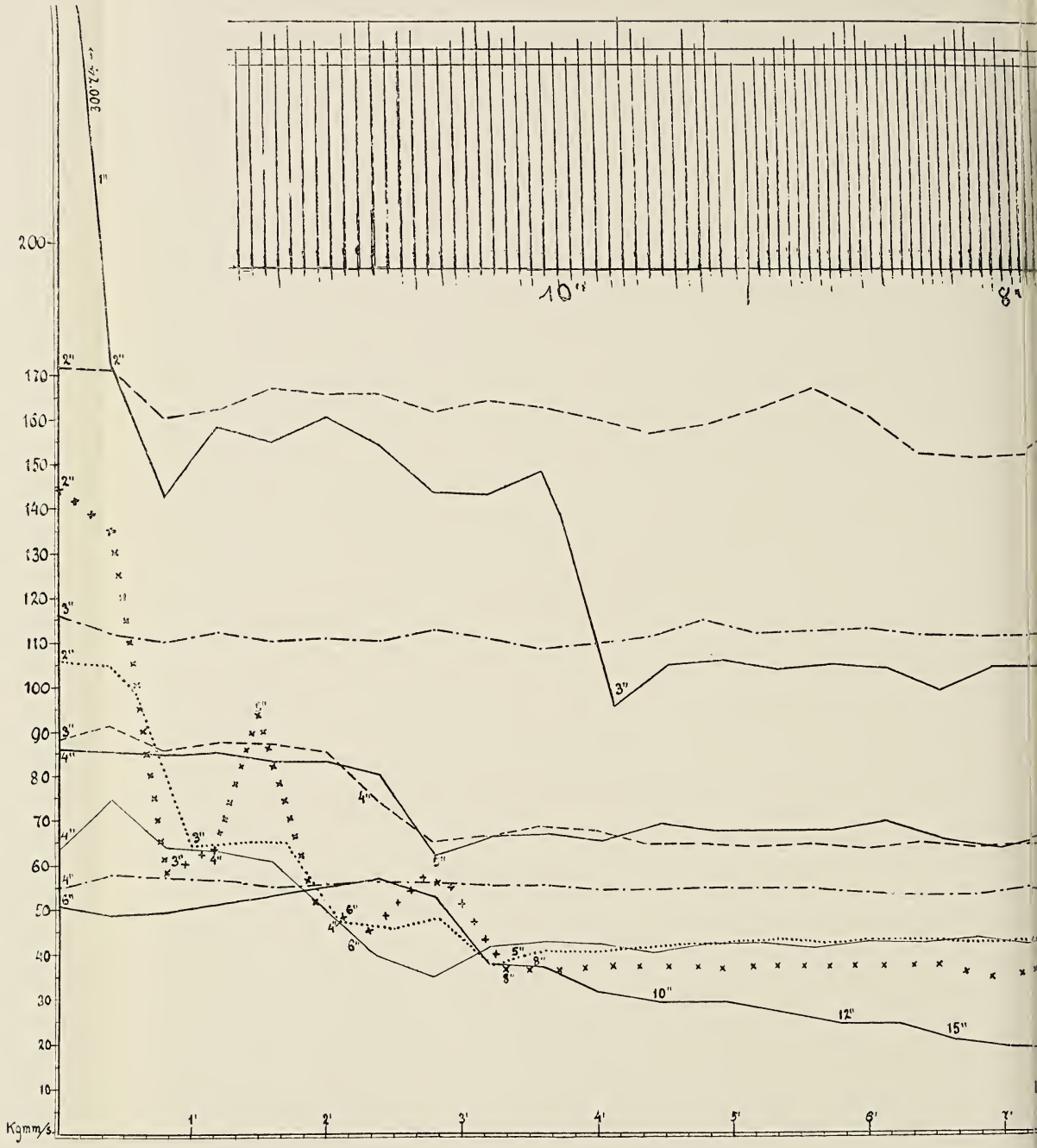


Fig. 2.



E. Piasecki.

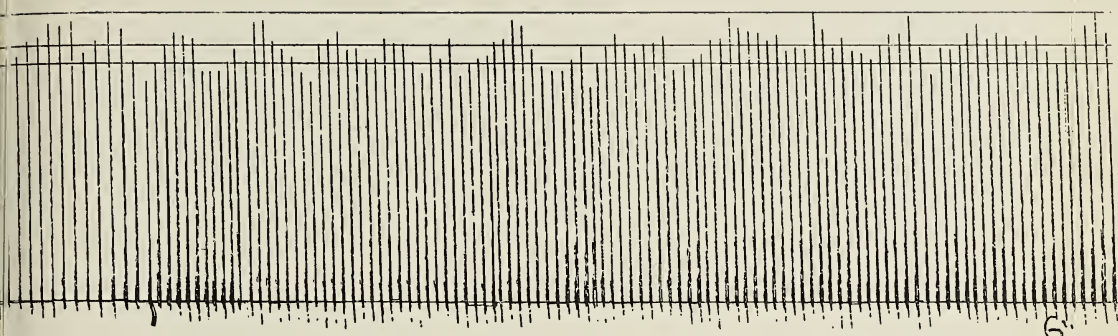
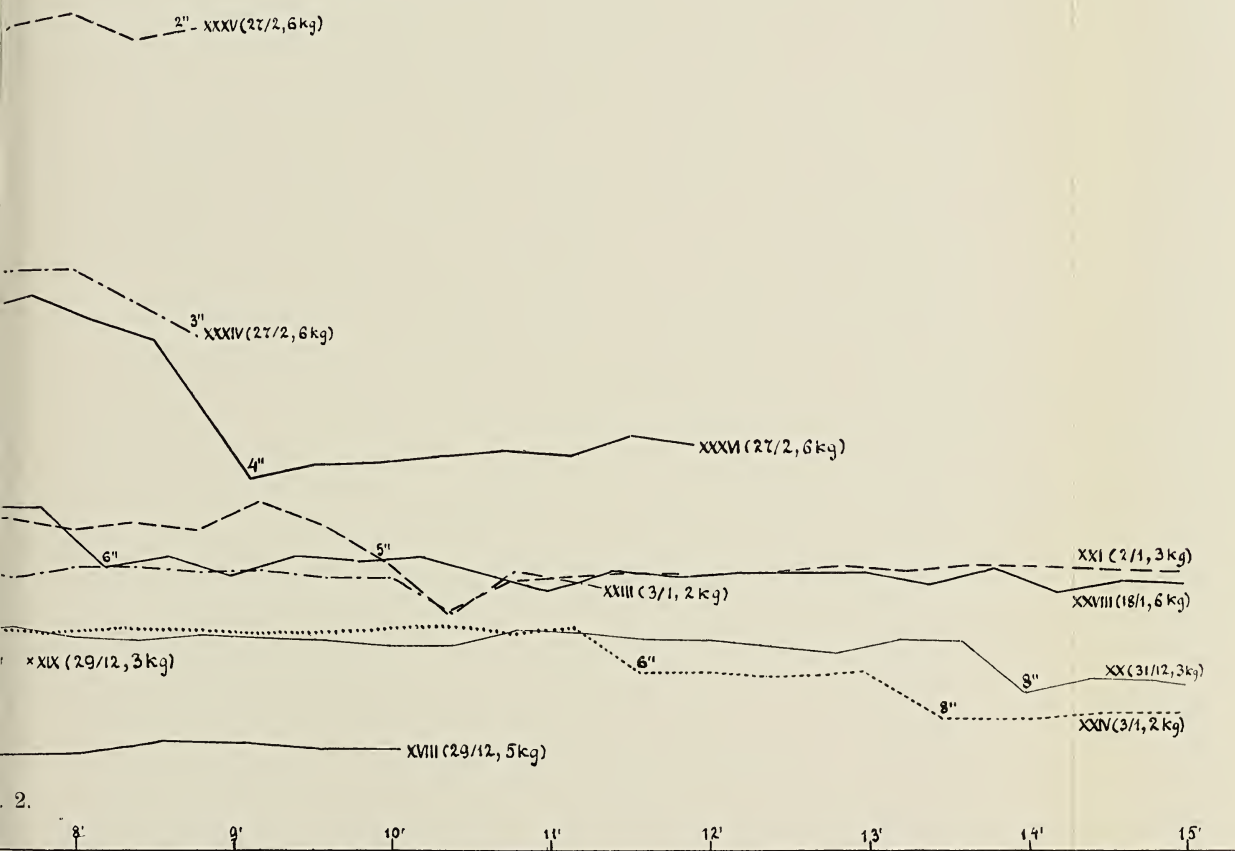


Fig. 1.



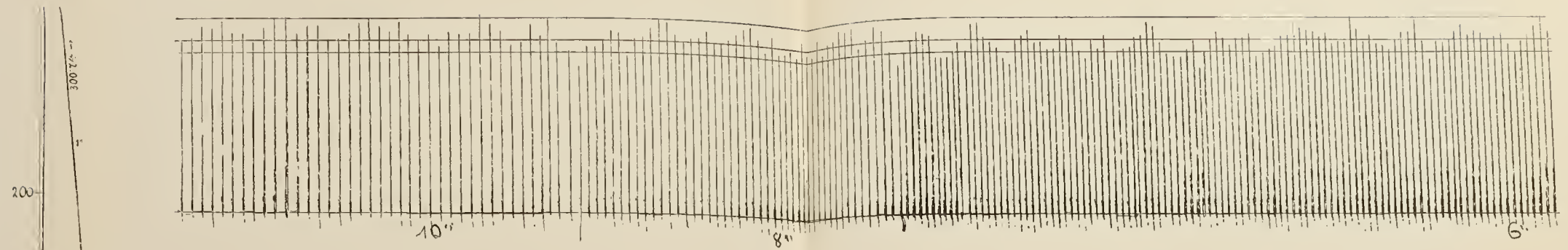


Fig. 1.

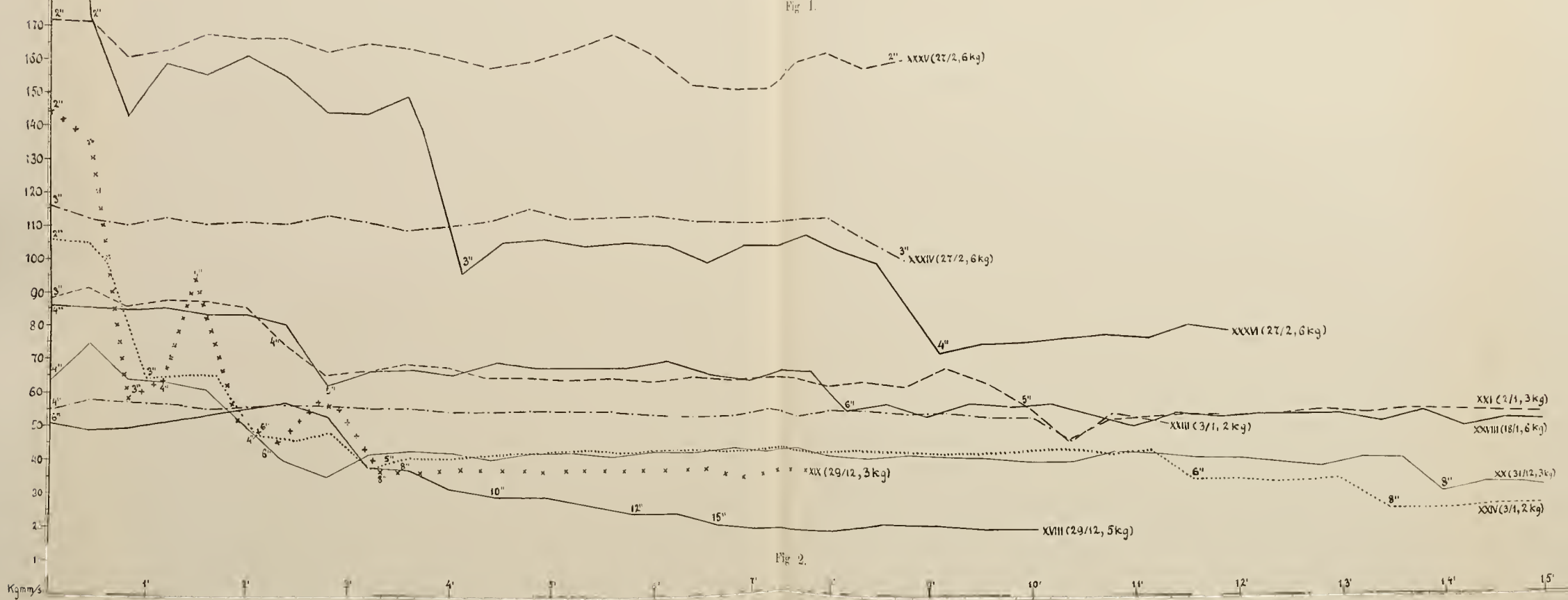


Fig. 2.

$$Ml^3 = 1, \quad (1)$$

M being the number of molecules per unit volume. In order to account for the fact that at least apparently regular light waves can be propagated through the medium, we have to assume that the ratio of l to the wave-length λ is a small quantity, say $= \beta$. Hence

$$\beta = \lambda^{-1} M^{-1/3}. \quad (2)$$

In the case of gaseous bodies (with which we shall be chiefly concerned) β can be evaluated. If we put, for a cubic centimetre of gas at 0°C . and 760 millims.,

$$M = 4 \cdot 10^{19}$$

(see J. H. Jeans, *The Dynamical Theory of Gases*, Cambridge 1904, § 8) we find:

$$\begin{aligned} \text{for } \lambda &= 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \dots \beta = 0,0081 \\ \text{for } \lambda &= 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \dots \beta = 0,0036. \end{aligned}$$

The effect of molecular motion in dispersion and extinction being very small under ordinary circumstances, will be omitted.

§ 2. Consider a point (x, y, z) of the medium. Let H be the magnetic vector at this point, E the electric vector, P the electric polarization and i the conduction current. We have the Maxwell-Lorentz fundamental equations

$$\text{curl } H = 4\pi a \left(i + \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E}{\partial t} \right) \quad (\text{I})$$

$$\text{curl } E = -a \frac{\partial H}{\partial t} \quad (\text{II})$$

here a is a constant coefficient which by an appropriate choice of units can be replaced by $1/c$, c being the velocity of propagation of waves in pure ether.

Consider an electromagnetic disturbance propagated in the direction of the axis of z . Let

$$\begin{array}{llll} E_x = E(z, t) & P_x = P(z, t) & i_x = i(z, t) & H_x = 0 \\ E_y = 0 & P_y = 0 & i_y = 0 & H_y = H(z, t) \\ E_z = 0 & P_z = 0 & i_z = 0 & H_z = 0; \end{array}$$

this represents evidently a plane, transverse, linearly-polarized wave. Formulae (I) and (II) assume then the particular form

$$(III) \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} (E_x + 4\pi P_x) + 4\pi \frac{\partial i_x}{\partial t} - c^2 \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = 0.$$

This, the generalized equation of wave propagation, reduces of course to the well-known telegraphic equation as soon as the usual Maxwellian assumptions respecting P_x and i_x are admitted.

§ 3. In what follows we shall suppose that the components E_x , H_y , P_x , i_x all contain the factor

$$(1) \quad e^{\iota n(t-bz)};$$

here b is a complex constant and n represents the frequency of vibrations in the incident beam of light. It is well known of course that no natural vibration is a perfect train of waves of the simple type we are considering here; we must therefore bear in mind that the assumption we have admitted is probably no more than a first step towards a solution. Adopting (1) as the variable part of the expression of E_x , H_y , P_x and i_x we find from (III), § 2,

$$(2) \quad b^2 c^2 - 1 = \frac{4\pi}{E_x} \left(P_x - \frac{\iota}{n} i_x \right).$$

Let us next assume that

$$(3) \quad bc = \nu - \iota z;$$

then E_x will depend upon

$$(4) \quad \exp. \left\{ -\frac{2\pi x z}{\lambda} + \iota n \left(t - \frac{\nu z}{c} \right) \right\}$$

and will not explicitly involve t or z in any other way; λ denotes here the wave-length (in vacuo) to which n applies. From formula (4) it appears that the quantity x may be called the "coefficient of extinction" of the medium¹⁾ and that the quantity ν corresponds to the refractive index in (perfectly) transparent bodies.

From (2) and (3) we obtain

$$(IV) \quad (\nu - \iota z)^2 - 1 = \frac{4\pi}{E_x} \left(P_x - \frac{\iota}{n} i_x \right).$$

The equation just found is the fundamental equation in the Theory of Dispersion and Extinction. Further progress, however,

¹⁾ Cf. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, Band III, Leipzig 1905, §§ 5 and 6.

is only possible by calculating the value of P_x/E_x and of i_x/E_x ; and this cannot be done unless some special assumptions as to the motion of the electrons contained in the body are adopted.

§ 4. In the present paper the conduction current (due to free electrons) will be left out of account; consequently, all we have to do is to find the value of the ratio P_x/E_x . This we now proceed to calculate. We shall begin by writing down the equations of motion of an electron vibrating in a molecule under the action of external and internal forces.

Let e be the electric charge of an electron belonging to a definite class or category and let N represent the number of electrons of the class contemplated, per unit volume of the medium. We have, writing ξ , η , ζ for the components of the displacement of the electron (reckoned from its position of equilibrium):

$$P_x = \Sigma e \xi N \quad P_y = \Sigma e \eta N \quad P_z = \Sigma e \zeta N; \quad (1)$$

the summation is extended to unit volume of the medium and has to include all classes of electrons present.

Let us write as the equation of motion in the direction of x :

$$\ddot{\xi} + 2k\dot{\xi} + n_0^2\xi = \frac{e}{m}(E_x + \tilde{\omega}P_x). \quad (2)$$

Here m represents the effective mass of the electron, n_0 the frequency of the free or "natural" vibration, k is a constant coefficient and $\tilde{\omega}$ a numerical factor whose value has been discussed by H. A. Lorentz. He finds¹⁾ that $\tilde{\omega}$ has the value $\frac{4}{3}\pi$ in some simple cases and considers that in general it will not differ much from $\frac{4}{3}\pi$. Consequently, if we write

$$\tilde{\omega} = \frac{4}{3}\pi(1 + \sigma) \quad (3)$$

σ will be small in comparison to unity. On the other hand, it must not be forgotten that the quantity σ will depend on the density of the body and also on the nature of the restitutive force acting on the electron *i.e.* on the value of n_0^2 .

It is doubtful how far we are at liberty to consider equation

¹⁾ La théorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants, Leiden, 1892, §§ 105 et 106.

²⁾ La théorie, § 106.

(2) as representing (to a certain degree of approximation) the law of electric vibration in a molecule. The difficulty of explaining intrinsic frictional forces acting on a vibrating electron has been pointed out by various writers. H. A. Lorentz however has shown in two important memoirs¹⁾ that something akin to damping may result from molecular impacts disturbing the regular succession of (really) undamped vibrations. This theory will be further considered in § 10. and it will be seen that (as shown by Lorentz) the general form of the equation of motion can on this view be maintained, although the constants k and even n_0 will have to be differently interpreted.

There is another damping action on the electron which may be expected to take place, namely that arising from the loss of energy due to radiation. This view of the subject has been carefully investigated by M. Planck²⁾. For our present purpose it will be sufficient to note that owing to radiation a term of the form

$$(4) \quad -\frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} \ddot{\xi}$$

will appear in the equation of motion; and since by assumption the effect of radiation is small we shall on this view be justified in considering equation (2) as still valid if only we take

$$(5) \quad k = \frac{e^2 n_0^2}{3mc^3}.$$

§ 5. Another obvious criticism of the equation of motion of the accepted type is that mutual interaction between electrons belonging to one molecule is ignored. Generally speaking, a material molecule (even in the simplest cases) must probably be regarded as a connected electrical system of high degree of complexity; as yet, however, we are practically ignorant of the exact nature of the laws governing the structure of such systems.

Leaving aside this, probably the chief outstanding difficulty of

¹⁾ Kon. Akademie v. Wet. te Amsterdam, Verslagen d. W. e. Nat. Afd., Deel VI, Amsterdam 1898, pag. 506 en 555. — Kon. Akademie te Amsterdam, Proceedings, Meeting of Dec. 30, 1905, p. 591.

²⁾ Sitzungsberichte d. Kgl. Pr. Akademie d. Wiss. zu Berlin; J. 1902, p. 470 (1 Mai 1902); J. 1903, p. 480 (30 April 1903); J. 1904, p. 740 (21 April 1904); J. 1905, p. 382 (6 April 1905).

our subject we return to equation (2) of § 4. and (ignoring altogether the natural vibration of the electron) we assume as a solution

$$\xi = \xi_0 e^{i n t}. \quad (1)$$

From (1) and (2), § 4., we find now

$$P_x = \frac{E_x U}{1 - \tilde{\omega} U}, \quad (2)$$

where

$$U = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{n_0^2 - n^2 + 2 k n i}. \quad (3)$$

Writing

$$\mathcal{A} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{n_0^2 - n^2}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4 k^2 n^2} \quad (4)$$

$$\mathcal{B} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2 k n}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4 k^2 n^2} \quad (5)$$

$$\mathcal{N} = 1 - 2 \tilde{\omega} \mathcal{A} + \tilde{\omega}^2 (\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2) \quad (6)$$

we obtain

$$U = \mathcal{A} - i \mathcal{B} \quad (7)$$

and from (2) we have:

$$\frac{P_x}{E_x} = \frac{1}{\mathcal{N}} \left\{ \mathcal{A} - \tilde{\omega} (\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2) - i \mathcal{B} \right\}. \quad (8)$$

Hence equation (IV), § 3., gives

$$\nu^2 - \kappa^2 - 1 = \frac{4\pi}{\partial \mathcal{N}} \{ \mathcal{A} - \tilde{\omega} (\mathcal{A}^2 + \mathcal{B}^2) \} \quad (\text{Va})$$

$$2 \nu \kappa = \frac{4\pi}{\partial \mathcal{N}} \mathcal{B}. \quad (\text{Vb})$$

To these equations we shall have frequently recourse in the following pages.

§ 6. We shall now consider some particular cases. Let us suppose $\sigma = 0$; we have then to replace $\tilde{\omega}$ by $\frac{4}{3}\pi$ in (V) and in (6), § 5. Our formulae become

$$\frac{1}{3}(\nu^2 - \kappa^2 + 2) = \frac{1}{\partial \mathcal{N}} (1 - \frac{4}{3}\pi \mathcal{A}) \quad (1)$$

$$\frac{2}{3}\nu \kappa = \frac{1}{\partial \mathcal{N}} \cdot \frac{4}{3}\pi \mathcal{B} \quad (2)$$

and

$$(3) \quad \mathcal{N} = (1 - \frac{4}{3}\pi\mathcal{A})^2 + (\frac{4}{3}\pi\mathcal{B})^2$$

from which $(1 - \frac{4}{3}\pi\mathcal{A})$ and $\frac{4}{3}\pi\mathcal{B}$ can be found. We obtain

$$(4) \quad \frac{(\nu^2 - \kappa^2 + 2)(\nu^2 - \kappa^2 - 1) + 4\nu^2\kappa^2}{(\nu^2 - \kappa^2 + 2)^2 + 4\nu^2\kappa^2} = \frac{4}{3}\pi\mathcal{A}$$

$$(5) \quad \frac{2\nu\kappa}{(\nu^2 - \kappa^2 + 2)^2 + 4\nu^2\kappa^2} = \frac{4}{3}\pi\mathcal{B}.$$

Formula (4) will be seen immediately to belong to a class of equations of which the best known is that discovered by H. A. Lorentz in 1879. In order to verify this let us admit $k=0$ for all classes of electrons present; then $\mathcal{B}=0$, $\kappa=0$ and formula (4) reduces to

$$(6) \quad \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi\mathcal{A}$$

where $\mathcal{A}$ is given by (see (4), § 5)

$$(7) \quad \mathcal{A} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{n_0^2 - n^2}.$$

Equations (6) and (7) constitute Lorentz' celebrated theorem. They can of course be supposed to hold approximately in the case when k is very small for all classes of electrons and $n_0^2 - n^2$ is comparatively large.

§ 7. As another example let us suppose that σ is different from zero and that $k=0$. Reverting to the general equations (V) and (6) of § 5. we conclude that in this case

$$(1) \quad \nu^2 - 1 = \frac{4\pi\mathcal{A}}{1 - \tilde{\omega}\mathcal{A}}.$$

Substituting for $\tilde{\omega}$ its value from (3), § 4., we obtain

$$(2) \quad \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2 + \sigma(\nu^2 - 1)} = \frac{4}{3}\pi\mathcal{A}.$$

Here $\mathcal{A}$ must be taken from (7), § 6. This again, in the case when $\sigma=0$, reduces to Lorentz' theorem.

§ 8. The assumption that

$$(1) \quad \tilde{\omega} = 0$$

has been implicitly adopted in many papers on Dispersion. From the stand-point of pure theory, the assumption of course is simply erroneous. Nevertheless, there are undoubtedly cases where we shall not be going far wrong if we admit it; this will be seen clearly from §§ 11. and 27. below. From (6), § 5., we see that in this case

$$\mathcal{N} = 1; \quad (2)$$

formulae (V) thus reduce to

$$v^2 - \kappa^2 - 1 = 4\pi\mathcal{A}; \quad 2v\kappa = 4\pi\mathcal{B}; \quad (3)$$

here $\mathcal{A}$ and $\mathcal{B}$ are given by (4) and (5), § 5., as before¹⁾. These quantities can also be written

$$\mathcal{A} = \sum \frac{D\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2\lambda^2} \quad (4)$$

$$\mathcal{B} = \sum \frac{D\Gamma\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2\lambda^2}; \quad (5)$$

the constants D , Γ are defined as follows:

$$D = \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{\lambda_0^2}{4\pi^2 c^2}; \quad \Gamma = \frac{k\lambda_0^2}{\pi c}. \quad (6)$$

Formulae (4), (5) and (6) are of some importance since much of the work accomplished on Dispersion (*e. g.* by Ketteler, by Pflüger, and by other physicists) depends on these or closely allied equations.

§ 9. We now proceed to consider the behaviour of a body which contains only *one* category of electrons. Most of the results we shall obtain on this hypothesis may not apply to actual complex physical bodies; nevertheless this case is of paramount interest and even if it were not it would still be difficult to avoid its discussion.

We have in this case

$$\mathcal{A} = \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{n_0^2 - n^2}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2} \quad (1)$$

$$\mathcal{B} = \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2kn}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2} \quad (2)$$

$$\mathcal{N} = \frac{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]^2 + 4k^2 n^2}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2}. \quad (3)$$

¹⁾ See for instance equation (18) pag. 368 of the *Lehrbuch der Optik* by P. Drude (second edition, Leipzig 1906); allowing for changes of notation it will be seen to agree with the above equations (3).

By these relations we can now write equations (V), § 5., in the form

$$(4) \quad \nu^2 - \kappa^2 - 1 = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]}{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]^2 + 4k^2 n^2}$$

$$(5) \quad 2\nu\kappa = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2kn}{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]^2 + 4k^2 n^2}.$$

Let

$$(6) \quad g = \frac{4}{3}\pi \frac{e^2 N}{m n_0^2} (1 + \sigma);$$

then the term in square brackets which appears in (4) and (5) can be written

$$(7) \quad n_0^2 (1 - g) - n^2.$$

This substitution being effected, equations (4) and (5) will be seen to agree with what can easily be derived¹⁾ from Planck's theory, provided that we put $\sigma = 0$ and $k = e^2 n_0^2 / 3 m c^3$ (cf. § 4).

In this connection an interesting remark can be made. In the equations (4) and (5), replace frequencies by their values in terms of wave-lengths, as in § 8.; we have

$$(8) \quad \nu^2 - \kappa^2 - 1 = \frac{4\pi D \lambda^2 [\lambda^2 (1 - g) - \lambda_0^2]}{[\lambda^2 (1 - g) - \lambda_0^2]^2 + I^2 \lambda^2}$$

$$(9) \quad 2\nu\kappa = \frac{4\pi D I \lambda^3}{[\lambda^2 (1 - g) - \lambda_0^2]^2 + I^2 \lambda^2}$$

D and I being defined as before by equations (6), § 8. Now write for k in the second formula (6), § 8, the particular value this constant assumes on Planck's Theory viz. $e^2 n_0^2 / 3 m c^3$; I becomes

$$(10) \quad I = \frac{4}{3}\pi \frac{e^2}{m c^2},$$

a result in which everything depending on the nature of the substance has disappeared. Hence, on Planck's Theory, I is a universal constant. For the sake of illustration let us take the case of a slowly moving corpuscle with a charge e of electricity; let its shape be that

¹⁾ To do this we have only to calculate $\nu^2 - \kappa^2$ and $2\nu\kappa$ in terms of Planck's α and β (see Sitzungsberichte J. 1902. § 9, p. 488) and in the equations thus found to substitute the values of α and β which follow from Planck's relations (24) p. 488 and (17) p. 486.

of a sphere of radius a ; suppose the charge e to be uniformly distributed over the surface of the sphere. Then m , if purely electromagnetic in its origin, is

$$= 2e^2/3ac^2 \quad (11)$$

and I takes the simple form

$$I = 2\pi a. \quad (12)$$

If we suppose the charge e to be uniformly distributed over the volume of the sphere we find

$$I = \frac{5}{3}\pi a. \quad (13)$$

It follows that I ought to be of order 10^{-12} cm. and to have the same value for all substances to which Planck's Theory can be supposed to apply.

§ 10. In his Theory of Extinction, Lorentz supposes that a vibrating electron is not at all subject to forces tending to damp its vibration; accordingly, in writing down the solution of the equation of motion he does not confine himself to the forced vibration; he considers the general solution which includes of course the natural vibration. Now the effect of the encounters between the molecules, say of a gaseous body, will be that the vibration of the electron will (many times in a second) be profoundly disturbed and will be transformed into a motion of a wholly different kind. Let t_0 represent the moment of the last impact which an electron has undergone; the arbitrary constants of the natural vibration are then determined from the condition that $\Sigma \xi_0$ and $\Sigma \dot{\xi}_0$ are zero; and if $\vartheta = t - t_0$ represents the period of time which has elapsed since the last impact, ξ for a given ϑ can be evaluated.

From Maxwell's law of distribution of molecular velocities it appears that the number of molecules (in unit volume) for which the time ϑ lies between given limits, say ϑ and $\vartheta + d\vartheta$, is expressed (at any instant) by

$$\frac{4d\vartheta}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dv v^2 B(v) \varepsilon^{-v^2/\alpha^2} \varepsilon^{-B(v) \cdot \vartheta}, \quad (1)$$

α being the modulus of velocity (that is, the most probable speed) and

$$d\vartheta B(v)$$

being the number of impacts which a molecule (moving at speed v) performs in time $d\mathfrak{V}$. This quantity is known to be of the form

$$(2) \quad v B(v) = \sqrt{\pi} M R^2 \alpha^2 \left\{ x \varepsilon^{-x^2} + (2x^2 + 1) \int_0^x dz \varepsilon^{-z^2} \right\}$$

where M represents the number of molecules per unit volume (cf. § 1.), R the radius of the molecular "sphere of action" and

$$(3) \quad x = v/\alpha.$$

Now expression (1) as it stands seems to be intractable. If instead of $B(v)$ we put its mean value C

$$(4) \quad \begin{aligned} C &= \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dv v^2 \varepsilon^{-v^2/\alpha^2} B(v) \\ &= 2 \sqrt{2\pi} M R^2 \alpha \end{aligned}$$

expression (1) reduces to

$$(5) \quad d\mathfrak{V} C \varepsilon^{-C\mathfrak{V}}$$

which agrees very approximately with that used by Lorentz.

With these assumptions it follows that for the mean value of the displacement ξ of an electron (belonging to a definite class) we can write

$$(6) \quad \bar{\xi} = \frac{e(E_x + \tilde{\omega} P_x)}{m(n_0^2 - n^2)} (\mathfrak{A} + \imath \mathfrak{B})$$

where

$$(7) \quad \mathfrak{A} = 1 - \frac{C^2}{2n_0} \left\{ \frac{n_0 + n}{C^2 + (n_0 - n)^2} + \frac{n_0 - n}{C^2 + (n_0 + n)^2} \right\}$$

$$(8) \quad \mathfrak{B} = -\frac{C(n_0^2 - n^2)}{2n_0} \left\{ \frac{1}{C^2 + (n_0 - n)^2} - \frac{1}{C^2 + (n_0 + n)^2} \right\}.$$

Now if we put

$$(9) \quad C^2 + n_0^2 - n^2 = R; \quad 2Cn = S$$

we have

$$(10) \quad (C^2 + (n_0 + n)^2)(C^2 + (n_0 - n)^2) = R^2 + S^2;$$

hence (7) and (8) become

$$(11) \quad (R^2 + S^2) \mathfrak{A} = (n_0^2 - n^2) R$$

$$(12) \quad (R^2 + S^2) \mathfrak{B} = -(n_0^2 - n^2) S.$$

Referring to § 5., it will be seen that, on Lorentz' Theory, the equation (2) of that section continues to hold provided that we take

$$U = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{R - \iota S}{R^2 + S^2}. \quad (13)$$

In other words: if instead of (4) and (5), § 5., we regard the following formulae

$$\mathcal{A} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{C^2 + n_0^2 - n^2}{(C^2 + n_0^2 - n^2)^2 + 4C^2 n^2} \quad (14)$$

$$\mathcal{B} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2Cn}{(C^2 + n_0^2 - n^2)^2 + 4C^2 n^2} \quad (15)$$

as those by which the meaning of the symbols $\mathcal{A}$ and $\mathcal{B}$ is defined, equations (V) and (6) of § 5. can still, on Lorentz' Theory, be considered to be true. The same conclusion applies of course to every result derived from equations (V) and (6), § 5.: *e. g.* to the relations (4) and (5), § 6.

§ 11. Reverting now to the case, already examined in § 9., of a mono-electronic substance and collecting our results, we conclude that, in this case,

$$\nu^2 - \kappa^2 - 1 = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{F}{F^2 + 4k^2 n^2} \quad (1)$$

$$2\nu\kappa = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2kn}{F^2 + 4k^2 n^2} \quad (2)$$

where

$$F = n_0^2 - n^2, \text{ on Drude's Theory} \quad (3)$$

$$= n_0^2 - n^2 - \frac{4}{3}\pi e^2 N/m, \text{ on Planck's Theory} \quad (4)$$

$$= n_0^2 - n^2 + C^2 - \frac{4}{3}\pi(1 + \sigma)e^2 N/m, \text{ on Lorentz' Theory} \quad (5)$$

where

$$k = \text{an unknown constant, on Drude's Theory} \quad (6)$$

$$= e^2 n_0^2 / 3mc^3, \text{ on Planck's Theory} \quad (7)$$

$$= C, \text{ on Lorentz' Theory.} \quad (8)$$

The equations given in § 9. may also be included into the scheme; we have to put:

$$(9) \quad F = n_0^2 - n^2 - \frac{4}{3} \pi (1 + \sigma) e^2 N/m$$

$$(10) \quad k = \text{an unknown constant.}$$

From (1) and (2) F and $2kn$ can be found. Writing for brevity

$$(11) \quad \frac{v^2 - \kappa^2 - 1}{(v^2 - \kappa^2 - 1)^2 + 4v^2\kappa^2} = f(v, \kappa)$$

$$(12) \quad \frac{2v\kappa}{(v^2 - \kappa^2 - 1)^2 + 4v^2\kappa^2} = g(v, \kappa)$$

we obtain:

$$(13) \quad F = 4\pi \frac{e^2 N}{m} f(v, \kappa)$$

$$(14) \quad 2kn = 4\pi \frac{e^2 N}{m} g(v, \kappa).$$

§ 12. As an example of the application of formula (13), § 11., let us assume that the term F is of the form (4), § 11. We have then

$$(1) \quad n_0^2 - n^2 = \frac{4}{3} \pi \frac{e^2 N}{m} \{1 + 3f(v, \kappa)\}$$

whence, substituting from (11), § 11., we obtain

$$(2) \quad \frac{(v^2 - \kappa^2 - 1)^2 + 4v^2\kappa^2}{(v^2 - \kappa^2 + 2)(v^2 - \kappa^2 - 1) + 4v^2\kappa^2} = \frac{4}{3} \pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{n_0^2 - n^2}.$$

Like equation (4), § 6., this formula includes Lorentz' theorem as a particular case; but resting as it does on the assumption of a mono-electronic substance it is less general than the cited equation.

§ 13. Let us suppose we are dealing with a mono-electronic substance in a part of the spectrum far removed from the absorption band of the body. We shall then have by formula (13), § 11,

$$(1) \quad (v^2 - 1)F = 4\pi e^2 N/m.$$

If this be applied on the opposite sides of the absorption band it appears that

$$(2) \quad \text{in the region of small } n : F > 0, v^2 > 1$$

$$(3) \quad \text{in the region of large } n : F < 0, v^2 < 1.$$

For $\lambda = 0$, $\nu = 1$; and for $\lambda = \infty$ we deduce

$$K = \frac{1 + 2g + \sigma(1 - g)}{(1 + \sigma)(1 - g)} \quad (4)$$

where g is given by (6), § 9., and K denotes the dielectric constant.

In the case where κ cannot be neglected, formula (2) of the preceding section may be used. Let us consider a place in the spectrum such that

$$\lambda < \lambda_0. \quad (5)$$

It follows from (2), § 12., that in this case

$$(\nu^2 - \kappa^2 + 2)(\nu^2 - \kappa^2 - 1) + 4\nu^2\kappa^2 < 0; \quad (6)$$

hence

$$(\nu^2 - 1 + \kappa^2)^2 + \kappa^2 + 3(\nu^2 - 1) < 0; \quad (7)$$

from this it appears that for $\lambda < \lambda_0$ we must have $\nu < 1$.

That the general properties of any real substance will be found to agree exactly with those of the mono-electronic model is an assumption which *a priori* seems of course very improbable. In subsequent articles we shall find, however, that within certain limits in the spectrum the dispersion of some gases seems to conform to the laws which can be deduced from this simplifying hypothesis. The behaviour of such bodies can be accounted for by taking into consideration the structure of the two quantities $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ (§§ 5. and 10.) on the first of which the dispersion chiefly depends; the second, $\mathcal{B}$, is practically responsible for the extent of absorption. The explanation afforded will be improved if we suppose that, in a given volume of the substance, electrons of various classes occur in very different proportion.

§ 14. Professor R. W. Wood has supplied Optical Theory with a beautiful series of data¹⁾ respecting the dispersion of sodium-vapour, at the temperature of 644° C. The refractive indices are given for wave-lengths ranging from 2,26. to 5,8896 (10^{-5} cm.) and again for wave-lengths ranging from 5,916. to 7,50 (10^{-5} cm.). The density of the vapour is not known; this is unfortunate in con-

¹⁾ Philosophical Magazine, Ser. (6), Vol. VIII., p. 293. 1904. — Physical Optics. New-York 1905. p. 344.

nection with another calculation of which more will be said in subsequent sections but for our present purpose it will be seen to be immaterial.

Let us try to represent the dispersion of sodium-vapour by means of a *di*-electronic formula, no account being taken of extinction. According to the well-known measurements due to Rowland and Bell we assume

$$(1) \quad \begin{cases} \lambda_{01} = 5,89618 \cdot 10^{-5} \text{ cm.} \\ \lambda_{02} = 5,89022 \cdot 10^{-5} \text{ cm.} \end{cases}$$

Let

$$(2) \quad \alpha_1 = e_1^2 N_1 / 3 \pi c^2 m_1; \quad \alpha_2 = e_2^2 N_2 / 3 \pi c^2 m_2.$$

We have then, by § 6.,

$$(3) \quad R = \alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2.$$

Here R , L_1 , L_2 have the following meaning: 1) for values of $\lambda < \lambda_{02}$

$$(4) \quad R = \frac{1 - v^2}{2 + v^2}; \quad L_1 = \frac{\lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda_{01}^2 - \lambda^2}; \quad L_2 = \frac{\lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda_{02}^2 - \lambda^2}$$

2) for values of $\lambda > \lambda_{01}$

$$(5) \quad R = \frac{v^2 - 1}{v^2 + 2}; \quad L_1 = \frac{\lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2}; \quad L_2 = \frac{\lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2}.$$

If we put

$$(6) \quad \alpha_2 - \alpha_1 = \beta; \quad \frac{R}{L_1 + L_2} = Y; \quad \frac{L_2}{L_1 + L_2} = X$$

equation (3) may be written

$$Y = \alpha_1 + \beta X.$$

In the following table the wave-lengths (in 10^{-5} cm.) are given in the first column, the observed indices in the second column, in the third and in the fourth the corresponding values of X and Y . Wave-lengths smaller than 5,75 have not been included for two reasons. In the first place, we should probably not be justified in assuming that the pair of the *D*-lines controls exclusively the dispersion of sodium-vapour beyond a certain distance in the spectrum; besides, as has been explained by Professor Wood himself, the observed

values of the refractive indices cannot be relied upon in the violet and ultra-violet region.

λ	ν	X	Y
5,75	0,999505	0,510	2395
5,807	999093	517	2603
5,827	998862	522	2491
5,843	998492	529	2489
5,850	998172	534	2589
5,858	997711	542	2629
5,867	996929	556	2604
5,875	995410	581	2663
5,882	9908	633	3126
5,885	9860	681	3254
5,8866	9770	726	3955
5,916	1,002972	0,434	2156
5,942	1532	469	2396
5,960	1164	477	2485
5,977	0934	482	2626
6,013	0658	487	2492
6,055	0523	490	2649
6,137	0335	493	2500
6,200	0291	495	2696

If the values of Y are plotted against those of X as rectangular coordinates, the points so defined will not lie on a straight line. The discrepancies are large and (from a detailed study of the data) I find it impossible to deduce any further conclusion except that probably $\beta > 0$, *i. e.* that $\alpha_2 > \alpha_1$. If this be confirmed it would seem safe to infer that $N_2 > N_1$. The matter is thus seen to be of considerable interest; but to settle the question further experimental data are required.

§ 15. In what precedes we have frequently alluded to the difficulties which occur when we attempt to treat bodies of probably intricate atomic structure as containing only one class of movable electrons. No further apology, therefore, is needed for giving here some further considerations which rest entirely on the basis of this simplifying hypothesis. The results to which we shall arrive may

appear not wholly unwarranted if we continually bear in mind that they are at best only approximations, to be given up as soon as further progress will be made.

Let

$$(1) \quad 3\pi c^2 \frac{m}{e^2 N} = \Delta$$

Lorentz' equation [(6) and (7), § 6.] may then be written in the case of a mono-electronic substance:

$$(2) \quad \frac{\nu^2 + 2}{\nu^2 - 1} = \Delta \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right).$$

In many cases $\nu - 1$ is small so that (2) becomes approximately

$$(3) \quad \frac{3}{2(\nu - 1)} = D - \frac{\Delta}{\lambda^2}$$

where

$$(4) \quad D = \Delta / \lambda_0^2.$$

If λ_1, λ_2 are two wave-lengths and ν_1, ν_2 the corresponding indices

$$(5) \quad \Delta = \frac{3(\nu_1 - \nu_2)\lambda_1^2\lambda_2^2}{2(\nu_1 - 1)(\nu_2 - 1)(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)}.$$

In what follows, *all* wave-lengths are expressed in terms of the unit

$$(6) \quad 10^{-5} \text{ cm.}$$

throughout; *all* values of the constant Δ are expressed in terms of the unit

$$(7) \quad 10^{-7} \text{ cm}^2$$

throughout; these factors will be omitted. The values of D are pure numbers.

All values of ν and of K given below are understood to refer to gases considered at 0° C. and 760 millims.

§ 16. Hydrogen. Equation (3) of the preceding section has been applied by H. A. Lorentz to Ketteler's measurements of the indices of hydrogen for Fraunhofer's lines G, D, B . The values of the constants found are as follows¹⁾:

$$(1) \quad D = 10707 \qquad \Delta = 7.39.$$

¹⁾ Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Verslagen d. W. e. Nat. Afd., Deel VI (1898) p. 513.

The dispersion of hydrogen, however, has been investigated by several observers. L. Lorenz ¹⁾ gives

a)	$\lambda = 5,893$	...	$\nu = 1,0001387$
b)	6,708	...	1380

From these it follows

$$D = 10629 \qquad \Delta = 8,35. \qquad (2)$$

F. Perreau's results ²⁾ for hydrogen are given below:

a)	$\lambda = 4,677$	...	$\nu = 1,0001408$
b)	4,800	...	1406
c)	5,085	...	1400
d)	5,378	...	1393
e)	5,896	...	1390
f)	6,438	...	1385

We obtain: from <i>a</i>) and <i>f</i>)	...	$\Delta = 8,37$	
...	<i>b</i>) and <i>e</i>)	...	8,31
...	<i>c</i>) and <i>d</i>)	...	8,58

If we assume $\Delta = 8,35$ Mr. Perreau's data give for D

a) 11035	b) 11032	c) 11034
d) 11035	e) 11031	f) 11035

The formula is thus seen to agree with observation. If now we put 11033,5 for D , Mr. Perreau's data give for Δ

a) 8,33	b) 8,38	c) 8,34
d) 8,30	e) 8,41	f) 8,29

We shall not prolong this process of successive approximations; we take

$$D = 11033,5 \text{ and } \Delta = 8,343 \qquad (3)$$

as values of the constants agreeing well with Mr. Perreau's experimental results.

¹⁾ Annalen d. Phys. u. Chemie, Bd. 11., p. 93. 1880.

²⁾ Journal de Physique (3) Vol. 4., p. 415. 1895.

Let us apply equation (3), § 15., to a wave-length lying far beyond the limits of the visible spectrum; John Koch has found¹⁾

$$\text{for } \lambda = 86,9 \quad \dots \quad \nu = 1,0001373.$$

For this value of λ , equation (3), § 15., gives

with values (1) of the constants	$\dots$	$\nu = 1,0001401$
$\dots \dots (2)$	$\dots \dots$	1411
$\dots \dots (3)$	$\dots \dots$	1360

The observed value lies between the calculated ones. Inversely, if we assume

$$\begin{array}{lll} a) \lambda = 5,893 & \dots & \nu = 1,0001400^2) \\ b) & 86,9 & \dots & 1373 \end{array}$$

we find, applying the equation,

$$(4) \quad D = 10924 \quad \Delta = 7,88.$$

The dispersion of hydrogen has been recently investigated by K. Scheel³⁾. With the omission of three results (which on account of their obvious irregularity are useless for our purpose) Scheel's data run as follows

a) $\lambda = 4,358$	$\dots$	$\nu = 1,0001406$
b) 4,712	$\dots$	1398
c) 4,922	$\dots$	1396
g) 5,780	$\dots$	1389
h) 6,676	$\dots$	1376

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{lll} \text{From (a) and (h) we deduce: } \Delta = 7,70 \\ \dots (b) \text{ and (h)} & \dots & 7,59 \\ \dots (c) \text{ and (h)} & \dots & 8,29 \\ \dots (a) \text{ and (g)} & \dots & 5,75 \end{array} \right\} \text{mean } 7,52$$

Scheel has shown that the results of his experiments on the dispersion of hydrogen (and of two other gases, see below) can be represented by expressions of the form

¹⁾ Annalen d. Physik, Bd. 17., p. 665. 1905.

²⁾ This is the average value deduced from observations by Ketteler, Lorenz, Perreau, Mascart and G. W. Walker.

³⁾ Verhandlungen d. d. phys. Gesellschaft, Jahrg. 9, p. 24. 1907.

$$\nu - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2}. \quad (6)$$

Now equation (3), § 15., may be written

$$\frac{2}{3}(\nu - 1) = \frac{\lambda_0^2}{\Delta} \left\{ 1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2 \right\}^{-1}; \quad (7)$$

since λ_0/λ in Scheel's experiments ranges from about $\frac{1}{8}$ to about $\frac{1}{8}$ (as will be seen from the value of λ_0 presently to be given) we have, as a first approximation,

$$D = 3/2a; \quad \Delta = 3b/2a^2. \quad (8)$$

For hydrogen, Scheel's values of the constants are, when expressed in the units here adopted:

$$a = 1358,3 \cdot 10^{-7}; \quad b = 9,05 \cdot 10^{-15}.$$

Substituting in (8) we obtain

$$D = 11043 \quad \Delta = 7,36. \quad (9)$$

From Mascart's data¹⁾ we arrive at results which are out of harmony with the foregoing ones; for instance, from

$$\begin{array}{lll} a) \lambda = 5,085 & \dots & \nu = 1,0001392 \\ b) & 6,438 & \dots & 1383 \end{array}$$

we find

$$\Delta = 4,82 \quad (10)$$

We can by the aid of the preceding results easily calculate the value of the dielectric constant of hydrogen. If we take $\sigma = 0$ equations (6), § 9., and (4), § 15., show that

$$gD = 1 \quad (11)$$

so that equation (4), § 13., becomes

$$(K - 1)(D - 1) = 3. \quad (12)$$

The following shows the values of K corresponding to some of the values of D found above:

¹⁾ Taken from H. Dufet, Recueil de Données Numériques, Optique, Paris 1900, p. 75.

$D = 10629$	...	$K = 1,000282$
10707	...	280
10924	...	275
11033,5	...	272

The mean of Boltzmann's (1874) and Klemencic's (1885) observed values is

$$K = 1,000264;$$

the agreement is anything but satisfactory; to this, however, importance cannot be attached.

To evaluate λ_0 let us use equation (4), § 15.; taking D and Δ according to (3) (these are probably the most accurate values of the constants), we obtain

$$(14) \quad \lambda_0 = 0,87.$$

From Scheel's a and b we deduce $\lambda_0 = 0,82$.

§ 17. Oxygen. Very few measurements have been made upon the dispersion of this substance. Lorenz gives the following results:

a) $\lambda = 5,893$	...	$\nu = 1,00027155$
b) 6,708	...	27034

from which

$$(1) \quad D = 5633; \quad \Delta = 3,76$$

can be deduced. Mascart's results¹⁾ are as follows

a) $\lambda = 5,085$	...	$\nu = 1,0002719$
b) 5,378	...	2714
c) 5,896	...	2702
d) 6,438	...	2696

$$(2) \quad \begin{cases} \text{From } a) \text{ and } d) \text{ we find } \Delta = 3,24 \\ \dots b) \text{ and } c) \dots 4,22 \end{cases}$$

the mean $\Delta = 3,73$ agrees closely with Lorenz' value (1). If we accept the values (1) of the constants, equation (3), § 15., gives

$$\text{for } \lambda = 86,9 \quad \dots \quad \nu = 1,0002663.$$

¹⁾ Dufet, *l. c.*, p. 76.

Now for this wave-length John Koch finds

$$\nu = 1,0002661.$$

If we start from Koch's value of the index for $\lambda = 86,9$ and if we assume the index for sodium-light to be

$$\left. \begin{array}{l} = 1,00027155 \text{ (Lorenz)} \\ = 1,0002702 \text{ (Ramsay and Travers)} \end{array} \right\} \text{ we obtain } \left\{ \begin{array}{l} \Delta = 3,95 \\ \Delta = 2,98 \end{array} \right.$$

In cases where the refractivities from which Δ is being calculated differ but slightly, the value of Δ , as could indeed be expected, changes considerably with the assumed value of the dispersion.

Accepting (1) we obtain for oxygen

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 0,82 \\ K &= 1.000533; \end{aligned}$$

I have not been able to find data for the dielectric constant of oxygen.

§ 18. Atmospheric Air. For the reason that air is a mixture and that its composition is variable¹⁾, it is not a suitable substance for use in our computation. The dispersion of atmospheric air appears, however, to have been well investigated and the measurements extend over a considerable range of wave-lengths; I have thought therefore that the purpose of the present investigation will be best served by including air into the discussion.

Let us try to apply to this case equation (3) of § 14.:

$$R = \alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2. \quad (1)$$

Let α_1 , L_1 refer to oxygen; α_2 , L_2 to nitrogen. In § 19. below we shall find that λ_{02} (for nitrogen) probably does not differ much from λ_{01} (for oxygen, see § 17); so that λ_0 being an intermediate value lying between λ_{01} and λ_{02} we can take, as an approximation,

$$L_1 = L_2 = \frac{\lambda_0^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \quad (2)$$

Then from (1) we get

$$\frac{2}{3}(\nu - 1) = (\alpha_1 + \alpha_2)L. \quad (3)$$

¹⁾ Lorenz and Perreau deprived air of H_2O and of CO_2 ; in Scheel's experiments air was dried but its CO_2 was not absorbed; in Kayser and Runge's experiments air was not dried at all.

The values of the refractive indices found for air by Kayser and Runge¹⁾ are given in the second column of the following table. Of the values given in the third column more will be said below.

	Observed by K. and R.		Calculated
a) $\lambda = 2,36$. . .	$\nu = 1,00032159$. . .		—
b) 2,55 . . .	31550 . . .	$\nu = 1,00031610$	
c) 2,85 . . .	30911 . . .		30979
d) 2,86 . . .	30845 . . .		30961
e) 3,25 . . .	30325 . . .		30416
f) 4,20 . . .	29637 . . .		29697
g) 4,43 . . .	29521 . . .		29590
h) 5,63 . . .	29238 . . .		—

The following values of the constant Δ have been found (applying (3), § 15)

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{from (a) and (h) . . .} & \Delta = 3,15 \\ \text{. . . (b) and (g) . . .} & 3,18 \\ \text{. . . (c) and (f) . . .} & 3,14 \\ \text{. . . (d) and (e) . . .} & 3,02 \end{array} \right.$$

The close approximation to constancy exhibited by these results shows that, at least on the basis of Kayser and Runge's experiments, it would be useless to endeavour to discern between the λ_0 's of oxygen and of nitrogen.

From (a) and (h) the value $D = 5230$ can be deduced; with this value for D and $\Delta = 3,15$ the numbers given in the third column of the above table have been calculated.

The following are the results obtained by Perreau and by Mascart.

	Perreau		Mascart
a) $\lambda = 4,677$. . .	$\nu = 1,0002953$. . .		—
b) 4,800 . . .	2951 . . .	$\nu = 1,0002953$	
c) 5,085 . . .	2942 . . .		2944
d) 5,378 . . .	2935 . . .		2938
e) 5,896 . . .	2926 . . .		2927
f) 6,438 . . .	2917 . . .		—

¹⁾ Annalen d. Phys. u. Chemie, Bd. 50., p. 313. 1893.

From (a) and (f) (Perreau) we find $\Delta = 2,83$		
. . . (b) and (e) (Perreau) . . .		2,92
. . . (c) and (d) (Perreau) . . .		2,98
. . . (b) and (e) (Mascart) . . .		3,02
. . . (c) and (d) (Mascart) . . .		2,54

(5)

If we take $D = 5230$ equation (12), § 16., gives

$$K = 1,000574;$$

the experimental data are

$$K = 1,000590 \text{ (Boltzmann)}$$

$$586 \text{ (Klemencic)}$$

If we were to try to adopt Klemencic's value as the exact one, D would become $= 5120$ and $\Delta < 0$ would be found.

K. Scheel's results are given below; some values (corresponding to $\lambda = 5,016$; to $\lambda = 5,048$; to $\lambda = 5,460$) have again been omitted.

a) $\lambda = 4,358$. . .	$\nu = 1,0002954$
b) 4,712 . . .	2946
c) 4,922 . . .	2937
g) 5,780 . . .	2918
l) 6,152 . . .	2912
i) 7,056 . . .	2904

From (a) and (i) . . .	$\Delta = 2,68$	
. . . (b) and (l) . . .	3,19	
. . . (c) and (g) . . .	2,93	

(6)

Scheel's empirical constants (see § 16.) are as follows

$$a = 2870,5 \cdot 10^{-7}; \quad b = 16,23 \cdot 10^{-15}; \quad (7)$$

substituting these values we get from (8), § 16.:

$$D = 5226; \quad \Delta = 2,96. \quad (8)$$

These results and the preceding ones, derived from Kayser and Runge's, Perreau's and Mascart's data, show a close agreement.

§ 19. Nitrogen. It is surprising that so little attention has been paid to the dispersion of this substance. This is particularly unfortunate in view of the fact that the behaviour of nitrogen constitutes a conspicuous exception to a general rule to be considered below (see § 24.).

Mascart has found for nitrogen the following results:

a)	$\lambda = 5,085$	...	$\nu = 1,0002994$
b)	5,378	...	2986
c)	5,896	...	2973
d)	6,438	...	2966

From (a) and (d)	...	$\Delta = 4,09$
... (b) and (c)	...	3,78

Importance cannot be attached to the following data, given by L. Lorenz, as they are not the outcome of direct experiment:

a)	$\lambda = 5,893$	...	$\nu = 1,0002960$
b)	6,708	...	2951

from these we find:

$$\Delta = 2,35.$$

Some of Scheel's measurements are shown in the following table:

a)	$\lambda = 4,358$	...	$\nu = 1,0003020$
b)	4,712	...	3014
c)	4,922	...	2999
f)	5,460	...	2982
g)	5,780	...	2976
h)	6,676	...	2961
i)	7,056	...	2945

From (a) and (i)	...	$\Delta = 3,88$
... (b) and (h)	...	3,94
... (c) and (g)	...	3,41

From Scheel's values of the constants a , b

$$a = 2906,1 \cdot 10^{-7}; \quad b = 22,47 \cdot 10^{-15}$$

we obtain

$$D = 5161,6; \quad \Delta = 3,99.$$

Let us adopt this value of D ; then from Scheel's consecutive data we obtain

a)	$\Delta = 3,70$	b)	4,10	c)	3,88	d)	3,92
	g)	4,05	h)	4,27	i)	3,40	

the mean is $\Delta = 3,90$. Thus Scheel's results seem to corroborate what has been deduced from Mascart's data.

From Scheel's a and b values we find: $\lambda_0 = 0,88$.

§ 20. Carbon monoxide. For CO, Perreau's and Mascart's data are as follows:

	Perreau	Mascart
$a) \lambda = 4,677 \dots \nu = 1,0003388 \dots$		—
$b) \quad 4,800 \dots$	3382	1,0003384
$c) \quad 5,085 \dots$	3368	3370
$d) \quad 5,378 \dots$	3357	3358
$e) \quad 5,896 \dots$	3342	3345
$f) \quad 6,438 \dots$	3328	3334
From (a) and (f) (Perreau) $\dots$	$\Delta = 3,67$	
$\dots (b)$ and (e) (Perreau) $\dots$	3,67	
$\dots (c)$ and (d) (Perreau) $\dots$	3,68	
From (b) and (e) (Mascart) $\dots$	3,53	
$\dots (c)$ and (d) (Mascart) $\dots$	3,88	

Taking $\Delta = 3,67$ we find from Perreau's numbers $D = 4594$; this gives $K = 1,000653$. The observed values are higher than this:

$$K = 1,000690 \text{ (Boltzmann); } = 1,000695 \text{ (Klemencie).}$$

§ 21. Carbon dioxide. In the following table the measurements due to Perreau and to Mascart are collected. The results, though discordant, lead to approximately equal estimates of the dispersion effect.

	Perreau	Mascart
$a) \lambda = 4,677 \dots \nu = 1,0004550 \dots$		—
$b) \quad 4,800 \dots$	4544	1,0004581
$c) \quad 5,085 \dots$	4530	4557
$d) \quad 5,378 \dots$	4518	4550
$e) \quad 5,896 \dots$	4502	4538
$f) \quad 6,438 \dots$	4487	4526
From (a) and (f) (Perreau) $\dots$	$\Delta = 2,15$	
$\dots (b)$ and (e) (Perreau) $\dots$	2,12	
$\dots (c)$ and (d) (Perreau) $\dots$	2,17	
From (b) and (e) (Mascart) $\dots$	2,12	
$\dots (b)$ and (f) (Mascart) $\dots$	2,06	

If we adopt $\Delta = 2,15$ Mr. Perreau's consecutive results give for D

a) 3395,0	b) 3393,9	c) 3394,3
d) 3394,4	e) 3393,5	f) 3395,0

The mean value is $D = 3394,3$ so that from equation (12), § 16., if we were to apply it. we should get: $K = 1,000884$. Now the dielectric constant of CO_2 is decidedly greater than this:

Boltzmann finds: $K = 1,000945$; Klemencic: $1,000985$.

The divergence can be readily accounted for in view of the well known fact¹⁾ that carbon dioxide exhibits absorption bands of exceptional breadth and intensity in the infra-red region of the spectrum.

§ 22. In connection with the preceding results the question now arises in how far we are justified in substituting equation (3) of § 15. for equation (2) of the same section. Let us call Δ^* the value we should obtain were we to apply formula (2), § 15., to a given pair of numerical data. Then if Δ is (as before) the value of the constant which we find when we make use of the approximate expression (3), the ratio of the approximate and the exact value is seen to be

$$(1) \quad \frac{\Delta}{\Delta^*} = \frac{(\nu_2 + 1)(\nu_1 + 1)}{2(\nu_1 + \nu_2)}$$

therefore

$$(2) \quad \frac{\Delta - \Delta^*}{\Delta^*} = \frac{(\nu_2 - 1)(\nu_1 - 1)}{2(\nu_1 + \nu_2)}.$$

To get an idea of the magnitude of this correction let us take the case of carbon dioxide for which the fractional part of the index is greater than for any other gas hitherto considered. Over the range covered by the work of Perreau and of Mascart, $\nu - 1$ for CO_2 has been seen to remain of the order $4,5 \cdot 10^{-4}$; hence

$$(3) \quad (\Delta - \Delta^*)/\Delta^*$$

¹⁾ Angström, *Phys. Revue*, Bd. 1, p. 606. 1892.

Paschen, *Annalen d. Phys. u. Ch.*, Bd. 50, p. 409. 1893; Bd. 51, p. 1. 1894; Bd. 52, p. 209. 1894.

Rubens u. Aschkinass, *Annalen d. Phys. u. Ch.*, Bd. 64, p. 584. 1898.

Rubens u. Ladenburg, *Verhandl. d. d. phys. Ges.*, Jahrg. 7, p. 170. 1905.

in this case is of the order $5 \cdot 10^{-8}$. In the case of hydrogen, for all the values of $\nu - 1$ considered in § 16., we find the ratio (3) to be about $5 \cdot 10^{-9}$.

Let us now consider the effect on the value of the other constant, D , when equation (2), § 15., is made use of instead of (3), § 15. Writing D^* for the exact and D for the approximate value:

$$\frac{D^*}{D} = \frac{2\{(\nu_2^2 + 2)(\nu_1^2 - 1)\lambda_2^2 - (\nu_1^2 + 2)(\nu_2^2 - 1)\lambda_1^2\}}{3(\nu_2 + 1)(\nu_1 + 1)\{(\nu_1 - 1)\lambda_2^2 - (\nu_2 - 1)\lambda_1^2\}}. \quad (4)$$

If we suppose that ν_1 and ν_2 are but slightly different and that both $\nu_1 - 1$ and $\nu_2 - 1$ are small, we get from (4) approximately

$$\frac{D^*}{D} = 1 + \frac{1}{6}(\nu - 1) \quad (5)$$

where ν is an intermediate value between ν_1 and ν_2 . As an example, let us take again the comparatively unfavourable case of carbon dioxide; let us consider a definite pair of numerical data *e. g.*

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 4,677 & \dots & \nu_1 = 1,0004550 \\ \lambda_2 &= 6,438 & \dots & \nu_2 = 1,0004487 \end{aligned}$$

If we calculate D^*/D from equation (4) we find

$$\frac{D^*}{D} = 1,0000737;$$

taking $\nu = 1,000452$ and substituting in (5) we obtain

$$\frac{D^*}{D} = 1,000075.$$

Thus the value $D = 3394,3$ found in § 21. would now become

$$D^* = 3394,6.$$

In other cases the correction is even smaller. These results may be sufficient to show that the corrections with which we have been dealing here may be legitimately omitted.

§ 23. In estimating the significance of the results we have hitherto considered it must be remembered that they depend on the justice of an assumption which, judged *a priori*, may appear precarious (§ 15.) Nevertheless these results seemed to be interesting in connection with a general rule presently to be considered (see § 24.); it was thought accordingly that something might be

learned by extending the inquiry to other gaseous bodies. The results are shown in the following tables.

Ammonia NH_3 ; carbon disulphide CS_2 . From the following data

	NH_3	CS_2
a) $\lambda = 5,893$. . .	$\nu = 1,0003730$. . .	$\nu = 1,00148$
b) 6,708 . . .	3712 . . .	146

due to L. Lorenz, we obtain

NH_3 . . .	$\Delta = 2,97$
CS_2 . . .	$\Delta = 2,22$

Sulphurous oxide SO_2 . In Dufet's work quoted above (p. 78) Ketteler is said to have found for SO_2 :

a) $\lambda = 5,350$. . .	$\nu = 1,000691$
b) 5,893 . . .	686
c) 6,708 . . .	682

From (a) and (c) . . .	$\Delta = 2,25$
. . . (b) and (c) . . .	1,95

Nitrous oxide N_2O . According to Mascart (Dufet, *l. c.*, p. 77) we have for this gas

a) $\lambda = 4,800$. . .	$\nu = 1,0005230$
b) 5,085 . . .	5207
c) 5,378 . . .	5192
d) 5,896 . . .	5152
e) 6,438 . . .	5132

The figure given under wave-length (c) appears to be erroneous. We obtain

from (a) and (e) . . .	$\Delta = 2,84$
. . . (a) and (d) . . .	2,97
. . . (b) and (d) . . .	3,10
. . . (b) and (e) . . .	2,89

Cyanogen C_2N_2 . From Ketteler's data (Dufet, *l. c.*, p. 74)

a) $\lambda = 5,350$. . .	$\nu = 1,000789$
b) 5,893 . . .	784
c) 6,708 . . .	780

we obtain: taking (a) and (c) . . . $\Delta = 1,73$
 . . . (b) and (c) . . . 1,49

In two papers, due to L. Lorenz and K. Prytz¹⁾ further data respecting the dispersive power of some vapours (such as CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, C_6H_6 etc.) can be found. This evidence, however, resting at it does on the results in every case of a single pair of experiments (indices are given for $\lambda = 5,893$ and $6,708$ only) is not of a conclusive character; it was thought best not to include it here.

A beautiful series of experiments dealing with the refractivities of several *elements* in the gaseous state has been published recently by Messrs C. Cuthbertson and E. P. Metcalfe²⁾. The research was designed primarily to obtain a single value of the index ν for each substance but in the course of the work it was found that the dispersion would be considerable. To quote the words of the authors: "it was only with the object of satisfying ourselves that the refractivity measured was not affected to an abnormal degree by the existence of an absorption band for a wave-length near to that by which the observations were made that readings were taken with different wave-lengths". The following table shows (in round numbers) the per cent variation of the refractivity $\nu - 1$, for the total range of wave-lengths employed, observed in the experiments of Cuthbertson and Metcalfe:

Gaseous Cadmium: about 4%	Gaseous Selenium: about 2%
. . . Zinc: . . . 7%	. . . Tellurium: . . . 10%
. . . Arsenic: . . . 2%	. . . Mercury ³⁾ : . . . 3%

Considering the degree of accuracy attained in the measurements we see from this that zinc and tellurium are the only elements for which it may be safe to attempt calculations similar to that previously recorded.

¹⁾ Annalen d. Phys. u. Ch., Bd. 11., p. 70; ibidem, p. 104. 1880.

²⁾ Philosophical Trans. Roy. Soc. of L. (A). Vol. 207. p. 135. 1907.
 Cf. two previous papers: Phil. Trans. R. S. L. (A). Vol. 204, p. 323. 1905 and
 Proc. R. S. L. (A). Vol. 76., p. 426. 1905.

³⁾ According to a courteous private Communication from Mr. Cuthbertson, of date March 16, 1907, the value of $10^6(\nu_{\text{CM}} - 1)$ for $\lambda = 6,562$ in the case of Mercury, is 1835 (instead of 1799, as stated in the paper).

Let ν_{CM} be the value of the refractive index of a gaseous element in the standard state selected by Cuthbertson and Metcalfe; it is the state in which the number of *atoms* of the element per unit volume is equal to the number of atoms contained in unit volume of hydrogen at 0° C. and 760 millims. In the present paper a different definition of the standard state has been adopted. The standard state to which all values of ν given above are referred is that in which, by Avogadro's Law, the number of *molecules* per unit volume is equal to the number of molecules contained in unit volume of hydrogen at 0° C. and 760 millims. In order to reduce the data given by Cuthbertson and Metcalfe to our scale, let us write p for the number of atoms contained in one molecule of the gaseous element; if we assume that $\nu - 1$ varies directly as the density of the gas we have

$$(1) \quad \nu_{CM} - 1 = \frac{2}{p} (\nu - 1).$$

From this and from (5), § 15., we conclude that

$$(2) \quad \Delta_{CM} = \frac{1}{2} p \Delta.$$

Gaseous Zinc ($p = 1$). From the following data (C. and M., *l. c.*, p. 141)

$$\begin{array}{lll} a) \lambda = 5,183 & \dots & \nu_{CM} = 1,002100 \\ b) & 6,562 & \dots & 1960 \end{array}$$

we obtain

$$\Delta_{CM} = 3,64.$$

It must be added that this figure is probably too small; C. and M.'s results for zinc graphically smoothed seem to point to Δ_{CM} lying in the proximity of 4.

Gaseous Tellurium ($p = 2$). From the following data (C. and M., *l. c.*, p. 144)

$$\begin{array}{lll} a) \lambda = 5,460 & \dots & \nu_{CM} = 1,002620 \\ b) & 5,893 & \dots & 2495 \\ c) & 6,562 & \dots & 2370 \end{array}$$

we find: (a) and (c) lead to $\Delta_{CM} = 5,85$

$$(b) \text{ and } (c) \quad \dots \quad 5,69$$

These results, however, are rather uncertain.

§ 24. For brevity, let us speak of "dispersion electrons"; by this expression of course those electrons are meant which, in a given region of the spectrum, are chiefly effective in modifying the refractivity of the medium. Suppose for a moment that the number of dispersion electrons in a molecule of a given gaseous body can be estimated. If a is that number and if (as in §§ 1. and 10.) M is the number of molecules contained in unit volume of the gas at 0° C. and 760 millims., then by formula (1), § 15.,

$$a\Delta = \frac{3\pi c^2}{\frac{e}{m} \cdot eM}. \quad (1)$$

The right-hand member does not depend on the particular nature of the gas; so that, according to the simple form of theory from which (1) of § 15. is derived, the product $a\Delta$ ought to be *an universal constant*.

Thus, if the values Δ_1, Δ_2 of the constant for a pair of gases are known, we can calculate from

$$a_1/a_2 = \Delta_2/\Delta_1 \quad (2)$$

the relative numbers of the dispersion electrons contained in their molecules. We should expect therefore two such values Δ_1, Δ_2 to be always in the ratio of two integral numbers. This conclusion is corroborated in a simple manner by the results we have obtained. Thus for hydrogen the probable value of Δ is very nearly 8, for oxygen it is about 3,8 and for carbon dioxide about 2,1; in round numbers: —

$$a_{\text{CO}_2} : a_{\text{O}_2} : a_{\text{H}_2} = 8 : 4 : 2.$$

This example immediately suggests the view discussed at great length by Drude¹⁾, chiefly in connection with the Theory of Dispersion in solid bodies, and only partially adopted by him, namely: that the number of dispersion electrons in a molecule is given by the aggregate number (say v) of units of valency, or "bonds", by which the atoms contained in the molecule are assumed to be linked. Without laying undue stress on this hypothesis (which has been shown by Drude to be untenable in many cases) we shall

¹⁾ Annalen d. Physik, Bd. 14., p. 677. 1904.

nevertheless tabulate the values of the product $v\Delta$ for all gases we have examined; this procedure after all is extremely serviceable in helping us to understand the correlation of the values of Δ for different substances.

Before stating the result some preliminary remarks may be necessary. It must be remembered that *all* values of the product $v\Delta$ are given (throughout) in terms of the unit: 10^{-7} cm². The next remark called for is that the number v is not wholly determinate in every case; it is a well-known fact (on which it is needless to dwell here) that the number v has never been defined satisfactorily and may perhaps be undefinable, precisely in the case of some of the simplest gaseous molecules known in Chemistry. Thus the value of v adopted for CO, SO₂, N₂O, at least to a certain extent, must be admitted to be arbitrary.

In the case of air the constant Δ is given by

$$(3) \quad \frac{1}{\Delta} = \alpha_1 + \alpha_2$$

(see § 18.); α_1 and α_2 are given by (2), § 14. Let us suppose M_1 molecules of oxygen and M_2 molecules of nitrogen are contained in unit volume of air at standard temperature and pressure; and let

$$(4) \quad M_1 = h_1(M_1 + M_2); \quad M_2 = h_2(M_1 + M_2).$$

If we put:

$$(5) \quad N_1 = a_1 M_1; \quad N_2 = a_2 M_2$$

and if for oxygen and nitrogen electrons we assume

$$(6) \quad e_1/m_1 = e_2/m_2 \quad \text{and} \quad e_1 = e_2$$

we find from (3) and (4)

$$(7) \quad \frac{1}{\Delta} = \frac{1}{3\pi c^2} (a_1 h_1 + a_2 h_2) \frac{e^2}{m} (M_1 + M_2);$$

thus atmospheric air will behave as a single medium and its a will be

$$(8) \quad a = a_1 h_1 + a_2 h_2.$$

The legitimacy of this conclusion rests on the assumptions explained in § 18. Taking

$$v_1 = 4; \quad v_2 = 6; \quad h_1 = 0.209; \quad h_2 = 0.791$$

and substituting v_1 for a_1 , v_2 for a_2 , we get $v = 5.582$.

To calculate the value of the product $v\Delta$ for an elementary gas for which the value Δ_{cm} is known (see § 23.) we have to remember that in this case

$$v = pw \quad (9)$$

w being the valency of an atom; from formula (2), § 23., we obtain

$$v\Delta = 2w\Delta_{cm}, \quad (10)$$

the (sometimes troublesome) p being eliminated.

We now proceed to give the values of $v\Delta$ in all cases in which (see §§ 16—23.) consistent values of the constant Δ have been obtained.

Hydrogen H_2 ($v = 2$)

$\Delta = 7,39$	...	$v\Delta = 14,78$	$\Delta = 7,88$	...	$v\Delta = 15,76$
8,35	...	16,70	7,70	...	15,40
8,37	...	16,74	7,59	...	15,18
8,31	...	16,62	7,52	...	15,04
8,58	...	17,16	7,36	...	14,72
8,343	...	16,686	mean value:		15,89

Oxygen O_2 ($v = 4$)

$\Delta = 3,76$	...	$v\Delta = 15,04$	$\Delta = 3,95$	...	$v\Delta = 15,80$
3,73	...	14,92	2,98	...	11,92
mean $v\Delta$ (last value omitted) = 15,25.					

Atmospheric Air ($v = 5,582$)

$\Delta = 3,15$	...	$v\Delta = 17,58$	$\Delta = 3,02$	...	$v\Delta = 16,85$
3,18	...	17,74	2,54	...	14,18
3,14	...	17,52	2,68	...	14,98
3,02	...	16,85	3,19	...	17,82
2,83	...	15,79	2,93	...	16,36
2,92	...	16,29	2,96	...	16,48
2,98	...	16,63	mean value:		16,55

Nitrogen N_2 ($v = 6$)

$\Delta = 4,09$	...	$v\Delta = 24,54$	$\Delta = 3,94$	...	$v\Delta = 23,64$
3,78	...	22,68	3,41	...	20,46
2,35	...	14,10	3,99	...	23,94
3,88	...	23,28	3,90	...	23,40

mean $v\Delta = 23,13$ (third value omitted).

Carbon monoxide CO ($v = 4$)

$\Delta = 3,67$	...	$v\Delta = 14,68$	$\Delta = 3,53$	...	$v\Delta = 14,12$
3,67	...	14,68	3,88	...	15,52
3,68	...	14,72	mean value:		14,75

Carbon dioxide CO₂ ($v = 8$)

$\Delta = 2,15$	...	$v\Delta = 17,20$	$\Delta = 2,12$	...	$v\Delta = 16,96$
2,12	...	16,96	2,06	...	16,48
2,17	...	17,36	mean value:		17,00

Ammonia NH₃ ($v = 6$)

$$\Delta = 2,97 \quad \dots \quad v\Delta = 17,82$$

Carbon disulphide CS₂ ($v = 8$)

$$\Delta = 2,22 \quad \dots \quad v\Delta = 17,76$$

Sulphurous oxide SO₂ ($v = 8$)

$$\begin{array}{rcl} \Delta = 2,25 & \dots & v\Delta = 18,00 \\ 1,95 & \dots & 15,60 \\ \text{mean value:} & & 16,80 \end{array}$$

Nitrous oxide N₂O ($v = 8(?)$)

$$\begin{array}{rcl} \Delta = 2,84 & \dots & v\Delta = 22,72 \\ 2,97 & \dots & 23,76 \end{array} \quad \begin{array}{rcl} \Delta = 3,10 & \dots & v\Delta = 24,80 \\ 2,89 & \dots & 23,12 \end{array}$$

mean value: 23,60

Cyanogen C₂N₂ ($v = 14$)

$$\begin{array}{rcl} \Delta = 1,73 & \dots & v\Delta = 24,2 \\ 1,49 & \dots & 20,9 \end{array}$$

mean value: 22,5

Zinc Zn ($w = 2$; $v = 2$)

$$\Delta_{CM} = 3,64 \quad v\Delta = 14,56(?)$$

Tellurium Te₂ ($w = 2$; $v = 4$)

$$\begin{array}{rcl} \Delta_{CM} = 5,85 & \dots & v\Delta = 23,40(?) \\ 5,69 & \dots & 22,76(?) \end{array}$$

mean value: 23,1(?).

If we except nitrogen, nitrous oxide and cyanogen, the approach towards constancy seems remarkable. Considering the imperfect nature of the data at our disposal the agreement between the values of the product $v\Delta$ seems as close as could have been expected. If we confine ourselves to the following gases:



we find the mean of the values of $v\Delta$ to be 16,3. It is much to be desired that new experiments be made from which the exact value of this constant could be deduced.

The next remark called for by the inspection of the table is that there are undoubtedly cases in which the rule fails, nitrogen being a conspicuous example; the behaviour of N_2O and of C_2N_2 is perhaps less surprising. We think it would be premature to dwell on the explanation of these anomalies; we cannot but feel that the law enunciated in this § rests upon a foundation of truth although it appears to be subject to restriction when expressed in the rough form which unfortunately was the only one we have been able to verify.

§ 25. In the paper quoted Drude has called attention to the fact that the value of the quantity e/m which can be deduced from the Electromagnetic Theory of Dispersion does not agree very exactly with the accepted value of this constant¹). From (1), § 24., the same result can be obtained. If we assume

$$eM(0^\circ\text{C., 760 mm.}) = 1,29 \cdot 10^{10} \text{ gm}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \text{ sec}^{-1} \quad (1)$$

we have (in electromagnetic units)

$$\frac{e}{m} = \frac{21,918 \cdot 10^7}{[a\Delta]} \quad (2)$$

where $[a\Delta]$ is the value of the supposed constant expressed in 10^{-7} cm^2 . Substituting 16,3 for $[a\Delta]$ we find

$$\frac{e}{m} = 1,34 \cdot 10^7. \quad (3)$$

In order to arrive at $1,865 \cdot 10^7$, the value of e/m generally accepted on the authority of Kaufmann, Seitz, Simon and Starke, we would have to assume $[a\Delta] = 11,75$.

¹) cf. J. Koch, *Annalen d. Physik*, Bd. 17., p. 665. 1905.

§ 26. In the case of some gaseous bodies, only *one* value of the refractive index is known (corresponding to one definite wavelength) and the dispersion has not been investigated. Now from (3) and (4), § 15., we have

$$(1) \quad \lambda_0 = \lambda \sqrt{\frac{\nu - 1}{\nu - 1 + (3\lambda^2/2\Delta)}}$$

so that, if we assume that the $\nu\Delta$ -law holds, the value of λ_0 for such gases can be calculated. It is true that the $\nu\Delta$ -law has been found not to hold in some cases; hence it is evident that in general this method of calculating λ_0 *cannot* be relied upon. The equation, however, may perhaps be serviceable in suggesting new lines of research.

The following is given for the sake of illustration. The refractive indices are taken from measurements due to Sir William Ramsay and Dr Morris W. Travers¹⁾ and refer to $\lambda = 5,893$.

Helium	...	$\nu = 1,0000363$	...	$\lambda_0 = 0,63$
Neon	...	1,0000687	...	0,86
Argon	...	1,000284	...	1,69
Krypton	...	1,000425	...	2,03
Xenon	...	1,000689	...	2,49

The following indices have been reduced to 0° C. and 760 millims. [see § 23.] from measurements due to Mr Clive Cuthbertson²⁾ and to Messrs C. Cuthbertson and E. P. Metcalfe³⁾; they are for sodium-light throughout.

Phosphorus	...	$\nu = 1,002394$	...	$\lambda_0 = 1,44$
Zinc	...	1,001030	...	2,20
Arsenic	...	1,003104	...	1,62
Cadmium	...	1,001337	...	2,46
Tellurium	...	1,002495	...	2,03
Mercury	...	1,000933	...	2,25

It may be well to repeat, by way of caution, that the values of λ_0 are *not* given here as plausible theoretical results. The point which

¹⁾ Phil. Transactions Roy. Soc. L. (A). Vol. **197**. p. 47. 1901 (see ib. p. 81).

²⁾ Phil. Transactions Roy. Soc. L. (A). Vol. **204**. p. 323. 1905.

³⁾ Phil. Transactions Roy. Soc. L. (A). Vol. **207**. p. 135. 1907.

we desire to emphasize is that they are suggestive of strong absorption bands, most of them in accessible regions of the spectrum; hence by experimental proof or disproof¹⁾ the validity of the $v\Delta$ -law can *indirectly* be tested²⁾).

§ 27. In the present section we shall apply the results previously obtained to the elucidation of an important point in the general theory. In § 11. we have defined a quantity F and have written down the expression of F according to various theories. We can now compute (in certain definite cases) the individual terms contained in (3), (4), (5) and (9), § 11.; we shall thus get an idea of the comparative importance of these terms. Leaving aside σ we have to calculate four quantities viz.: —

$$n_0^2, n^2, C^2 \text{ and } \frac{4}{3}\pi e^2 N/m. \quad (1)$$

We take the second term to be directly given; the value of the third we borrow from the Kinetic Theory of Gases; the first and the fourth we calculate by means of the formulae

$$n_0^2 = \frac{4\pi^2 c^2 D}{\Delta}; \quad \frac{4}{3}\pi \frac{e^2 N}{m} = \frac{4\pi^2 c^2}{\Delta} \quad (2)$$

(see § 15.). Let us consider *a*) hydrogen *b*) carbon dioxide, both at 0° C., and 760 millims. We assume for them (§§ 16. and 21.)

$$\begin{array}{ll} a) D = 11033.5; & \Delta = 8,343 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \\ b) D = 3394.3; & \Delta = 2,145 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \end{array}$$

Let us suppose we are dealing with wave-lengths ranging from $3,6 \cdot 10^{-5}$ cm. to $86,9 \cdot 10^{-5}$ cm. We find:

¹⁾ Messrs Cuthbertson and Metcalfe have found that (*e. g.*) the vapour of tellurium exhibits a strong absorption band in the violet; no absorption, however, was observed in the case of zinc. For other observations see Kayser's *Handbuch der Spectroscopie*, Vol. 3., p. 317—336; the evidence is not of a conclusive character.

²⁾ In the case of nitric oxide NO we should expect λ_0 to be about 0,81; this value follows from (1) if we take $\alpha = 5$ and if we accept Mascart's value of the refractive index for sodium-light. Now this value of λ_0 seems to be contradicted by Krensler's photoelectric measurements of the NO absorption (*Annalen d. Physik*, Bd. 6., p. 412. 1901). Probably then NO is another case in which the $v\Delta$ -law does not hold.

	Hydrogen (0°, 760 mm)	Carbon dioxide (0°, 760 mm)
n_0^2	$46989 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$	$56220 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$
n^2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{from } 2742 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2} \\ \text{to } 5 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{from } 2742 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2} \\ \text{to } 5 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2} \end{array} \right.$
C^2	$\frac{9}{10^9} \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$	$\frac{3}{10^9} \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$
$\frac{4}{3} \pi \frac{e^2 N}{m}$	$4 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$	$17 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$

It must of course be remembered that the results just found have been calculated for hydrogen and carbon dioxide at 0° C. and 760 millims. In this connection it may be well to remark that the fourth term varies directly as the density of the gas, the third as the square of the density, whereas the first term, in all probability, is approximately (but not exactly) independent of the density.

We hope we will be able to revert to this subject when we will take the phenomena of extinction into closer consideration. It will be seen that some of the results here obtained are susceptible of a somewhat different interpretation.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostańskiego.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

15 Maja 1907.

PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochranovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Cresoensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k.
Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV, Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokółowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654—1668 ed. Serebryński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus professorum S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokółowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XVI, Stanislaus Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wislocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallicij) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clenodiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III, VI—XXXIII, 67 planches, vol. I, II, IV, V, épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świętek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historia jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historii polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1880. — 4 k.

Nº 5.

MAI.

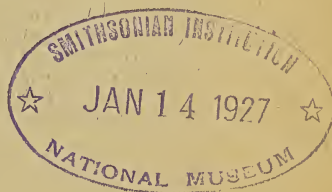
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITE
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie

sous la direction de M. Joseph Rostafirski,

Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 5.

Mai

1907.

Sommaire: 21. SÉANCE PUBLIQUE ANNUELLE DE L'ACADÉMIE du 7 Mai 1907.

22. M. M. KONOPACKI. Sur la respiration des lombrics.

23. M. HENRI MERCZYNG. Sur le mouvement des liquides à grande vitesse par des conduites très larges.

24. M. A. BOLLAND. Sur la réaction d'aloïne avec oxyhémoglobine.

25. M. K. KLING. Sur l'aldéhyde para-tolylacétique et ses dérivés.

26. M. M. SIEDLECKI. Étude de la structure et du cycle évolutif de *Caryotropa Mesnili*.

26. Mme MARIE SADZEWICZ. Sur l'ainsi dite fatigue photo-électrique des plaques métalliques.

28. M. K. WÓJCIK. Blocs exotiques dans le flysch de Kruhel Wielki près de Przemyśl.

21. SÉANCE PUBLIQUE ANNUELLE DE L'ACADÉMIE DU 7 MAI 1907.

S. E. M. Julien Dunajewski, Vice-Protecteur de l'Académie, ouvre la séance au nom de Son Altesse Impériale et Royale, l'Archiduc François Ferdinand d'Este, Protecteur de l'Académie.

S. E. M. le Comte Stanislas Tarnowski, Président de l'Académie, prononce ensuite une allocution.

Le Secrétaire général, M. Boleslas Ulanowski, donne lecture du compte rendu des travaux de l'Académie pendant l'année écoulée. Il annonce qu'à l'assemblée plénière, tenue le 6 mai, ont été élus:

S. E. M. Casimir Chłędowski, de Vienne, et M. Jean Łoś, professeur à l'Université de Cracovie, membres correspondants de la Classe de philologie; en outre le choix d'un membre étranger pour la même classe sera soumis à la sanction de S. M. l'Empereur. Le nom de ce membre sera publié après que la sanction Impériale aura été obtenue.

M. Jaromir Celakovsky, professeur à l'Université de Prague, membre titulaire étranger; M. Simon Askenazy, professeur à l'Université de Léopol, et M. Frédéric Papée, directeur de la bibliothèque de l'Université de Cracovie, membres correspondants de la Classe d'histoire et de philosophie

M. Antoine Wierzejski, professeur à l'Université de Cracovie, membre titulaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

L'élection de M. Ignace Chrzanowski, de Varsovie, à titre de membre correspondant de la Classe de philologie a été confirmée par S. M. l'Empereur.

M. Léon Marchlewski chargé de la conférence d'usage expose ses idées sur: »La Chimie considérée comme un des éléments du développement économique moderne«.

Le Secrétaire général proclame les noms des lauréats de l'année 1907:

Le prix Probus Barczewski de 2250 couronnes est attribué au prélat Ignace Warmiński pour son ouvrage: »André Samuel et Jean Seklucyan«. Le même prix de 2250 couronnes pour la peinture est décerné à M. Joseph Chełmoński pour l'ensemble de ses tableaux et tout particulièrement pour le dernier qui représente la bataille de »Racławice«.

Enfin le prix Linde, d'une valeur de 675 roubles, est obtenu par M. Casimir Nitsch pour son mémoire: »Les dialectes polonais de la Prusse occidentale«.

La veille de la séance publique, c'est-à-dire le 6 mai, fut tenue la séance plénière administrative semestrielle.

Séance du lundi 6 Mai 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

22. M. M. KONOPACKI. *Oddychanie dżdżownic. (Über den Atmungsprozeß bei Regenwürmern).* (*Sur la respiration des lombrics*). Mémoire présenté par MM. K. Kostanecki m. t. et E. Godlewski m. t.

(Mit 15 Figuren).

Die Forschungen der vergleichenden Physiologie über den Atmungsprozeß haben schon vor ziemlich langer Zeit begonnen. Doch der Mangel an zweckmäßigen Forschungsmethoden sowie die ungenügende Entwicklung einer ganzen Reihe von Hilfswissenschaften erschwerten die weitere Entfaltung dieses Wissenszweiges. Erst seit Mitte des XIX. Jahrhunderts, nach den ausgezeichneten Untersuchungen von Regnault und Reiset, werden die Arbeiten auf diesem Gebiete immer zahlreicher.

Die gleichzeitigen Untersuchungen über die Atmung bei Pflanzen, welche gegen Ende des XVIII Jahrhunderts von Ingenhouss festgestellt worden ist, trugen viel dazu bei, die allgemeinen diesbezüglichen Vorstellungen zu klären, die man folgendermaßen zusammenfassen kann: Sowohl bei Tieren als auch bei Pflanzen besteht die Atmung in der Aufnahme von Sauerstoff und der Ausscheidung von Kohlendioxyd. Betrachten wir jedoch die gegenwärtige Auffassung des Atmungsprozesses in seiner ganzen Ausdehnung, d. h. nicht nur bei Wirbeltieren, sondern auch bei Wirbellosen und bei Pflanzen, so sehen wir, daß ein beträchtlicher Teil der älteren Theorien sich nicht mehr aufrecht erhalten läßt.

Die Theorie, daß die lebende Zelle ohne Sauerstoffaufnahme nicht bestehen kann, wurde durch die Entdeckung von sauerstofflosen Lebewesen und der Spaltungsatmung erschüttert. Nachdem man eine ganze Reihe von Spaltungsprozessen kennen gelernt, die eine ständige Erscheinung in der Pflanzen- und Tierwelt bilden, nachdem man die Identität der Spaltungsatmung mit den Gährungserscheinungen bei Pflanzen wie auch bei Tieren nachgewiesen hat, muß das so einfache Schema des Gasaustausches der älteren Physiologie in einem ganz anderen Lichte erscheinen. Und so begegnen wir schon der Ansicht (Pütter⁴⁶), daß die Spaltungsatmung der allgemeinste Atmungstypus ist, wobei die funk-

tionelle Energie ohne Vermittlung des Sauerstoffes und nur lediglich durch Spaltungsprozesse produziert wird. Die Sauerstoffaufnahme zum Zwecke des Stoffwechsels ist nur eine spezielle Form der funktionellen Anpassung, die zwar sehr verbreitet und sehr wichtig, jedoch durchaus nicht allgemein ist.

Können wir also angesichts dieser neuen wissenschaftlichen Erigenschaften die Atmung als einen Prozeß auffassen, bei dem Sauerstoff absorbiert und Kohlendioxyd ausgeschieden wird? Müssen wir nicht vielmehr den Begriff erweitern und uns dahin aussprechen, daß die Atmung in der Auslösung von potentieller Energie infolge chemischer Prozesse im Organismus besteht und zwar ohne Rücksicht auf den Austausch von Gasen, der dabei stattfindet? (Jentys ³²). Fast alle Forschungsergebnisse der letzten Zeit sprechen für die Annahme der letzteren Ansicht *).

Die Regenwürmer sind schon oft Gegenstand der Untersuchungen der vergleichenden Physiologie gewesen, die sich auch mit ihrem Atmungsprozeß befaßte. Pott ⁵⁰) hat die Menge des dabei ausgeschiedenen Kohlendioxyds berechnet; Joylet und Regnard ⁶⁴) haben die Sauerstoffabsorption bestimmt. Regnault und Reiset ⁶⁷) sind bei ihren Untersuchungen über die Atmungsintensität einer ganzen Reihe von Tieren zu der Überzeugung gekommen, daß die Größe des Gasaustausches bei der Atmung im Verhältnis zu einer bestimmten Einheit der Zeit und des Körpergewichts bei den Regenwürmern die gleiche ist, wie bei den Fröschen.

*) Theoretisch sehr wichtig ist die letzte Arbeit von Winterstern ⁷⁷). Dieser Forscher hat mit seinen Experimenten die jetzt fast allgemein herrschende Theorie über die Fähigkeit der Organismen, Vorräte von Sauerstoff zu bilden, die ihnen gestatten, einige Zeit ohne Sauerstoff zu leben, widerlegt. Obgleich Wintersteins Theorie schon von einigen seinen Vorgängern teilweise ausgesprochen worden war, hat sie erst seit dem Erscheinen dieser Arbeit bei fast allen, auf den Atmungsprozeß bezüglichen Fragen konsequente und spezielle Anwendung gefunden

„Der Mechanismus der Gewebsatmung, sagt Winterstein, ist in der Weise zu denken, daß die primäre Quelle der Energie von Spaltungsprozessen nicht oxydativer Art dargestellt wird. Die hierbei entstehenden intermediären Produkte (Erstickungs und Ermüdungsstoffe) werden erst sekundär durch den freien Sauerstoff oxydiert. Diese Oxydation kann sich an die Spaltung unmittelbar anschließen, kann jedoch auch zeitlich und räumlich von dieser getrennt erfolgen, oder durch mehr oder minder lange Zeit, bei manchen Organismen auch dauernd unterbleiben (temporäre und dauernde Anaërobiose).

Mit dem Einfluß der Temperatur auf den Atmungsprozeß bei Regenwürmern hat sich Vernon⁶⁸⁾ beschäftigt; auf seine Untersuchungen werde ich in dem Abschnitt über den Einfluß der Temperatur auf die Atmung ausführlicher zu sprechen kommen.

Indeß erschöpfen all die angeführten Untersuchungen durchaus nicht das ganze Problem und viele Fragen sind bisher überhaupt unberührt geblieben. Als ich also an die vorliegende Arbeit herantrat, habe ich mir zum Ziel genommen, die bereits von anderen begonnenen Forschungen zum Abschluß zu bringen und einige neue Fragen zu berühren, die sich bei der Untersuchung des Atmungsprozesses aufdrängen. Die bisherigen Arbeiten haben sich darauf beschränkt, nur eine Phase des Atmungsprozesses, entweder die der Sauerstoffabsorption oder die der Kohlendioxydausscheidung zu berücksichtigen, nirgends habe ich dagegen eine gleichzeitige Berücksichtigung beider Prozesse und die Feststellung des Atmungsquotienten gefunden. Ebenso fehlen Anhaltspunkte über den Atmungsprozeß bei den verschiedenen Gattungen innerhalb der großen Gruppe der Regenwürmer.

Somit war der Zweck der vorliegenden Arbeit:

1) Die Untersuchung beider Phasen des Atmungsprozesses und die Bestimmung des Quotienten unter normalen Bedingungen (sofern die Bedingungen, unter denen die Versuche angestellt werden, normal genannt werden können);

2) die Nachprüfung der Untersuchungen Vernon's über den Einfluß der Temperatur auf den Atmungsprozeß und die Feststellung der Abhängigkeit des Quotienten von der Temperatur;

3) die Ermittlung des Einflusses verdünnter Luft auf den Atmungsprozeß und auf das Verhältnis beider Phasen des Prozesses zueinander;

4) die Feststellung, ob bei Regenwürmern auch Spaltungsatmung stattfinden kann;

5) die Untersuchung über den Einfluß von CO_2 auf das Leben der Regenwürmer;

6) die Untersuchung über den Einfluß von Verwundungen und erheblicheren Verstümmelungen auf den Atmungsprozeß.

Die Versuche habe ich mit drei Gattungen von Regenwürmern angestellt: mit *Lumbricus terrestris*, *L. communis* und *L. rubellus*, und stets darauf Rücksicht genommen, ob der Verlauf des Atmungsprozesses je nach der Gattung ein verschiedener war.

Die vorliegende Arbeit habe ich in dem Institut für beschreibende Anatomie des Herrn Prof. Kostanecki unter der Leitung des Herrn Prof. Godlewski jun. ausgeführt. Viele wertvolle Ratschläge verdanke ich Herrn Prof. Godlewski sen., der mir auch seine Apparate freundlichst zur Verfügung stellte.

Versuchsmethoden.

Zu meinen Versuchen habe ich mich der von Prof. Godlewski (sen.)²¹⁾ hergestellten und von ihm selbst ursprünglich zu Untersuchungen über die Atmung bei Pflanzen benutzten Apparate (Fig. 1.) bedient. Diese besitzen vor allem den Vorzug, daß sie gleichzeitige Beobachtung der Sauerstoffabsorption und der Kohlendioxydausscheidung ermöglichen.

Die erstere wird gasometrisch, d. h. aus der Volumverminderung der in dem Apparat befindlichen Gase bestimmt. Das ausgeschiedene Kohlendioxyd wird von Kalilauge, die sich in einem kleinen Gefäß im Apparat selbst befindet, absorbiert, darauf mittels Baryumchlorid gefällt und aus der Menge des gefällten Baryumkarbonats berechnet. Die von mir benutzten Apparate bestehen aus einem Kolben (*A*) der der Form nach dem Erlenmeyerschen ähnlich sieht. Auf den Hals des Kolbens ist eine Glaskappe (*h*) aufgeschliffen, mittels deren der Kolben dicht verschlossen werden kann. In die Kappe sind zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren eingeschmolzen, deren senkrechte Schenkel in die Kappe münden, während die wagerechten hervorragen. Ihre äußeren, freien Enden sind zugeschliffen, um mit weiteren, gleichfalls geschliffenen Rohrstutzen verbunden werden zu können. Das eine Rohr ist an seinem unter der Kappe befindlichen Ende hakenförmig gebogen und dient zum Aufhängen des Gefäßes mit Kalilauge. Um luftdichten Verschuß der Verbindungsstellen, sowohl der Kappe mit dem Kolbenhals als auch der Glasröhren untereinander zu sichern, wurden kurze, beiderseits mit Pfropfen oder mit Plastilin versehene, mit Quecksilber gefüllte Röhrchen aufgesetzt. Fig. 1 zeigt den Apparat im Querschnitt. Rohr *a* war mit dem an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen *d* verschlossen, Rohr *b* mit *c* verbunden, dessen freies Ende in ein Gefäß (*g*) mit Quecksilber eingesenkt war. Nach sorgfältiger Zusammenstellung aller Teile konnte der Apparat vollständig luftdicht verschlossen werden.

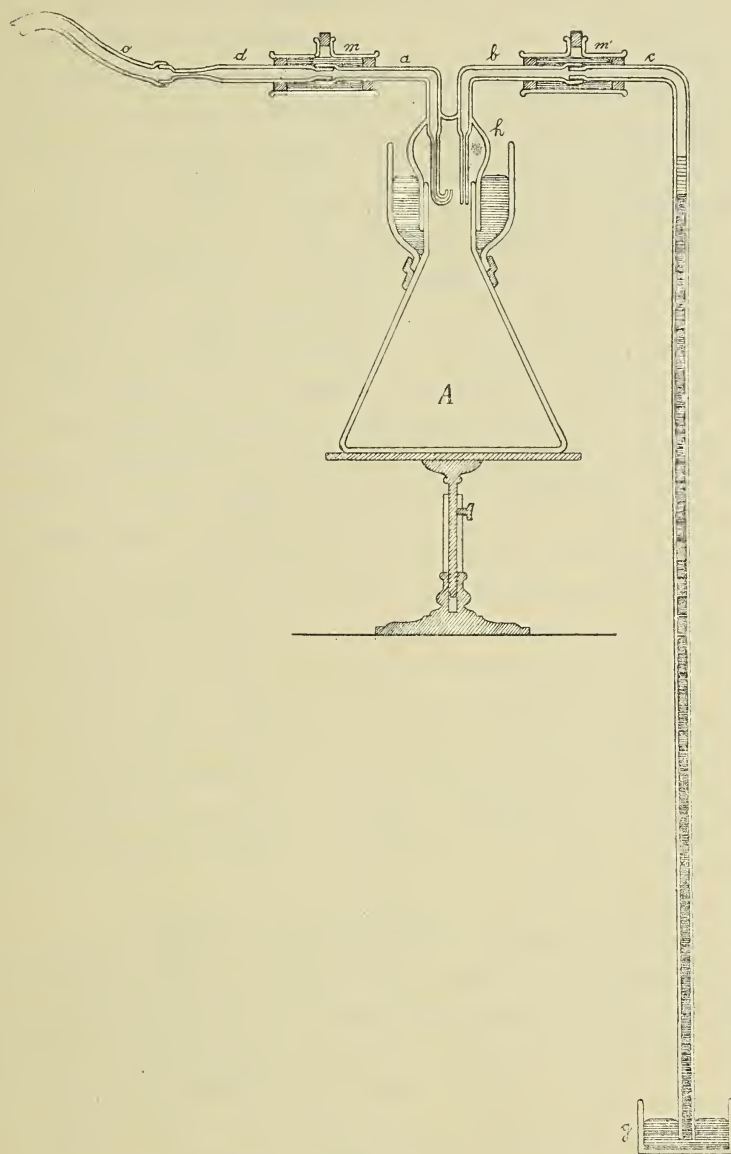


Fig. 1.

Um ihn nun mit Gas zu füllen, wurde der horizontale Schenkel der Röhre *a* mit einem Gasometer verbunden und das Gas so lange durchgeleitet, bis eine bei *c* entnommene Probe die gewünschte Zusammensetzung zeigte^{*)}. Die Gasproben wurden mittels eines Eudiometers über Quecksilber aufgefangen. Sobald es sich aus der Analyse ergab, daß das durchgeleitete Gas die entsprechende Zusammensetzung besaß, wurde das Ende der Röhre *c* in das Gefäß mit Quecksilber getaucht und die Röhre *a* mit *d* verschlossen. Da diese Manipulation kaum einen Bruchteil einer Minute dauerte, so konnte sie keinen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Gase im Apparat ausüben. Wurde der Apparat mit Wasserstoff gefüllt, so war der Schenkel *a* mit einem mittels eines eingeschlifften Glasstüpsels verschlossenen Glasrohres verbunden. Das freie Ende des Glasrohres war senkrecht nach unten gebogen und wurde beim Schließen des Apparats in ein Gefäß mit Quecksilber getaucht. Durch diese Vorrichtung war das Eindringen auch der kleinsten Sauerstoffmengen in den Apparat ausgeschlossen. Den senkrechten Schenkel der Röhre *a* habe ich in den Versuchen, wo ich ein Gas durch den Kolben durchleitete, durch ein Ansatzrohr fast bis auf den Boden des Kolbens verlängert. Bei Versuchen mit vermindertem Barometerdruck im Apparat benutzte ich anstatt des 20 cm langen Rohres *c* eine Glasröhre von 80 cm Länge, deren Ende in ein Quecksilbergefäß tauchte, während die Röhre *a* mittels einer anderen dicht angeschliffenen Röhre mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung stand; in geeignetem Moment wurde das Verbindungsrohr zugeschmolzen, und der Apparat war auf diese Weise vollständig geschlossen.

Der Versuch wird auf folgende Weise ausgeführt:

In den Kolben bringt man eine gewogene Menge von Regenwürmern und gießt darauf eine bestimmte Menge destillierten Wassers; die Röhren *a* und *b* werden mit *d* und *c* verbunden und die Kappe auf den Kolbenhals gestülpt. In meinen anfänglichen Versuchen brachte ich in den Apparat noch eine bestimmte Menge weißes Fließpapier. Unmittelbar vor dem Verschuß wird an dem aufwärtsgebogenen Rohrende *a* das Gefäß mit abgewogener Kalilauge

^{*)} Bei späteren Versuchen nahm ich davon Abstand, jedesmal das Gas zu analysieren, da ich mich überzeugt hatte, daß nach Durchleitung von 8—10 l Gas der Apparat ganz gefüllt war.

aufgehängt und das Ende der Röhre *c* in das Quecksilbergefaß getaucht. Alle Verbindungsstellen werden schließlich noch mit Quecksilber luftdicht gemacht.

Der auf diese Weise zusammengestellte Apparat wird mindestens eine halbe Stunde lang oder auch länger zwecks Ausgleichung der Temperaturen in seinem Inneren und seiner Umgebung stehen gelassen. Um die Temperatur messen zu können, war dicht neben dem Apparat ein zweiter Kolben aufgestellt, der verschlossen und mit einem Thermometer versehen war und auf dessen Boden sich stets etwas Wasser befand. Diese Einrichtung, bei welcher das Thermometer sich nicht in dem Apparat selbst befindet, ist insofern nicht vorteilhaft, als sie die Ursache von allerdings geringfügigen Fehlern sein kann. Wenn nämlich die Wände der beiden Kolben nicht von gleicher Dicke sind oder die Kolben selbst nicht gleich dicht verschlossen sind, so werden, zumal bei raschem Temperaturwechsel, die Angaben des Thermometers mit den Temperaturen im Apparat nicht genau übereinstimmen.

Mindestens eine halbe Stunde muß man verstreichen lassen, ehe man die erste Ablesung vornimmt. Wir notieren dabei die Zeit, die Temperatur, die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre *c* über dem Niveau des Quecksilbers in dem Gefäß und den Barometerstand. Dasselbe wir am Ende des Versuches wiederholt.

Das ausgeschiedene Kohlendioxyd wird von der Kalilauge absorbiert, während die Absorption des Sauerstoffs seitens der Würmer sich durch die Druckverminderung im Apparat bemerkbar macht, was ein Steigen der Quecksilbersäule in *c* zur Folge hat. Aus dem Volumunterschied der Gase im Apparat am Anfang und am Ende des Versuchs erhalten wir die Menge des von den Würmern absorbierten Sauerstoffs. Um diese Berechnung anzustellen, muß vor allem der Rauminhalt des Apparats, sowie aller darin befindlichen Gegenstände genau ermittelt werden. Der aus der Differenz gefundene Wert für den Apparat selbst wird auf 0° und 760 mm Barometerstand mit Hilfe der Formel:

$$v_0 = \frac{v, (b - b_1 - b_{II})}{760 (1 + 0.00366 t)},$$

zurückgeführt, wobei *v*, den Rauminhalt des Apparats und der Röhren ohne die darin befindlichen Gegenstände, *b* den Barometerstand, *b*, den Niveauunterschied des Quecksilbers in der Röhre *c*

und in dem Gefäß und endlich $b_{,,}$ die Tension des Wasserdampfes im Inneren des Apparats bezeichnet.

Fehler bei der Berechnung der Gasvolumina können aus verschiedenen Gründen entstehen: aus ungenauer Bestimmung des Rauminhalts des Apparats und der darin befindlichen Gegenstände und aus falscher Ablesung der Temperatur oder des Atmosphärendrucks. Die von mir benutzten Kolben hatten einen Rauminhalt von ungefähr 350, 500 und 700 ccm. Nach den Angaben von Jenty's³¹⁾ verursacht ein Irrtum in der Temperaturablesung um 1° C bei einem Kolbeninhalt von 350 ccm einen Fehler von 1.1 ccm in der Berechnung des absorbierten Sauerstoffs. Eine fehlerhafte Ablesung des Barometerstandes um 1 mm ergibt einen Unterschied von 0.32 ccm in der Bestimmung des Sauerstoffvolumens. Verhältnismäßig gering ist dagegen der Fehler, der aus der ungenauen Ermittlung des Apparatinhalts resultiert. Ein Irrtum um 1 ccm bei der Berechnung des Kolbeninhalts verursacht nämlich bei bedeutendem Temperatur- und Druckunterschied zwischen der ersten und der zweiten Ablesung einen Fehler von kaum 0.02 ccm.

Die Bestimmung der ausgeschiedenen Kohlensäure geschah immer, wie bereits oben erwähnt, auf chemischem Wege. Zu diesem Zweck wurde beim Öffnen des Apparats das Kalilaugegefäß schnell herausgenommen und die Kalilauge in ein Kölbchen mit 10% Chlorbaryumlösung gegossen; das Gefäß wurde stets mit destilliertem Wasser nachgespült, und dieses gleichfalls in das Kölbchen nachgegossen. Das gefällte Baryumkarbonat wurde abfiltriert, getrocknet und geglüht. Aus dem Gewicht des ausgeglühten BaCO_3 wurde die Menge des von der Kalilauge absorbierten CO_2 berechnet. Von der ganzen Menge mußte jedoch die Verunreinigung der Kalilauge mit CO_2 und der Luft im Apparat abgezogen werden. Die Kaliumhydratlösung von durchschnittlichem spez. Gewicht 1.2—1.3 wurde in einer Flasche unter einer Glasglocke aufbewahrt. Unter derselben Glocke befand sich gleichzeitig ein offenes Gefäß mit konz. Kalilauge, um die Kohlensäure aus der Luft unter der Glocke zu absorbieren. Doch auch bei diesen Vorsichtsmaßregeln mußte man die Kalilauge von Zeit zu Zeit, je nach der Häufigkeit des Gebrauchs, auf ihre Reinheit hin prüfen. Dieselbe Sorgfalt erschien bei der Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft im Apparat angezeigt. Ich habe mich nämlich überzeugt, das am Abend bei Lampenlicht der Gehalt der Kalilauge an Kohlendioxyd größer war,

als am Tage. Der Unterschied belief sich auf 0.0005, bisweilen sogar auf 0.0010 auf 1 g KOH. Als Durchschnittsmenge nahm ich 0.05% CO_2 in der Luft an.

Dieser Methoden bediente ich mich auf grund der Versuche von Godlewski (sen.)²¹⁾, Godlewski (jun.)²⁸⁾, Jentys³¹⁾ und Krzemieniewski³⁶⁾.

Vor Beginn des Versuches mußten die Regenwürmer entsprechend präpariert werden. Sie wurden nämlich nicht direkt, nachdem sie dem Erdboden entnommen waren, zu den Versuchen benutzt, sondern erst einige Tage lang in Glasgefäßen mit genügend befeuchteten kleinen Fließpapierstreifen gehalten, bis die in ihrem Verdauungskanal enthaltenen, bedeutenden Erdmengen allmählich ausgeschieden waren. Diese Maßregel erwies sich als notwendig, da die große Menge der darin enthaltenen Bakterien einen nachteiligen Einfluß auf die quantitativen Ergebnisse der Untersuchung hätte ausüben können. Das feuchte Fließpapier wird von den Würmern ziemlich gierig verschlungen, unverdaut ausgeschieden und reinigt beim Passieren den Darmkanal. Auch während der ganzen Zeit des Versuchs wurden die Regenwürmer in Glasgefäßen mit reichlicher Menge feuchten Fließpapiers aufbewahrt. Auch sonst bekamen die Tiere nichts weiter zu essen, konnten jedoch bei dieser Ernährungsweise Wochen, ja Monate lang ohne sichtbare Zeichen irgend welcher Erkrankung aushalten. Alle drei oder vier Tage wurde das Papier durch frisches ersetzt und das Gefäß jeden Tag mit Wasser durchgespült. Vor jedesmaligem Gebrauch zu Versuchszwecken wurden die Würmer gründlich mit Wasser gespült; es war dies das einzige mir zu Gebote stehende Mittel, um den Einfluß von Mikroorganismen auf die Versuchsergebnisse zu beseitigen. Die Regenwürmer sind nämlich gegen alle bekannten, antiseptischen Mittel so empfindlich, daß schon kleine Gaben imstande waren, sie zu reizen und Störungen in ihrem Lebensprozeß hervorzurufen. Ich nahm die Sterilisierung der Apparate in der Weise vor, daß ich die Kolben mit Sublimatlösung spülte; bevor jedoch die Würmer hineingebracht wurden, mußten die Kolben mit destilliertem Wasser gut nachgespült werden, da schon geringe Spuren von Sublimat auf die Tiere tödlich wirkten. Selbstverständlich könnten diese antiseptischen Vorkehrungen bei längerer Dauer der Versuche keineswegs genügen; jedoch bei der kurzen Dauer von höchstens zwei bis drei Tagen bei meinen Versuchen

konnten die schädlichen Einflüsse als minimal betrachtet werden. Gewöhnlich wurden 2—6 g Würmer, die vor dem Wägen gut mit Fließpapier abgetrocknet waren, zu einem Versuch genommen und ihnen 5 ccm frisch abgekochtes destilliertes Wasser zugesetzt.

Verlauf der Versuche.

Ebenso wie eine ganze Reihe von Wurmern, besitzen auch die Regenwürmer keine besonderen Atmungsorgane. Ein dichtes Netz von Blutgefäßen reicht bis an die Haut und verzweigt sich sogar in der Epidermis. Da man bisher keine spezielle Lokalisierung dieser Hautgefäße gefunden hat, so darf man die Behauptung aufstellen, daß bei diesen Tieren die ganze Körperoberfläche als Atmungsorgan funktioniert. Eine derartige Einrichtung der Atmungsorgane muß jedoch mannigfache Ungleichmäßigkeiten in diesem Prozesse zur Folge haben, die von einer ganzen Reihe von äußeren Einflüssen abhängig sind. Schon ein geringer, lokaler Reiz, der eine Gefäßkontraktion an irgend einer Körperstelle verursacht, kann einen Einfluß auf den Atmungsprozeß ausüben. Die Bewegung, wie überhaupt jede Muskeltätigkeit muß sich bei diesen Tieren nicht nur in einer Steigerung der Atmungsintensität bemerkbar machen, sondern sie muß auch Einfluß auf die Kontraktion und die Erweiterung der Hautgefäße ausüben. Alle diese Umstände zusammen können zum Teil die häufigen und oft sehr beträchtlichen Schwankungen der Atmungsintensität nicht nur bei Regenwürmern selbst, sondern auch bei anderen Tieren erklären, bei denen die Hautatmung eine größere Rolle spielt. Aubert⁴⁾ hat bei seinen Untersuchungen über das Atmen bei Fröschen so bedeutende Intensitätsschwankungen dieses Prozesses festgestellt, daß sie nicht Fehlern in den Versuchen zugeschrieben werden konnten, sondern im Verhalten des Frosches selbst begründet erscheinen. Bei längerer Dauer des Versuchs werden diese Ungleichmäßigkeiten ausgeglichen, bei kürzerer sind sie aber auffallend. Ähnliche Angaben über bedeutende Intensitätsschwankungen des Atmungsprozesses bei Fröschen finden wir auch bei Mole-schott^{*)} und Schultz^{**)}. Daß das Verhalten des Tieres den Atmungsprozeß beeinflussen kann, ergibt sich aus einer Tatsache, die ich bei Regenwürmern bemerkt habe: so oft sie nämlich in eine Atmo-

*) und **) nach Aubert.

sphäre von vermindertem Partialdruck des Sauerstoffs gebracht wurden, streckten sie sich ganz bedeutend, als ob sie auf diese Weise ihre Atmungsoberfläche vergrößern wollten. Diese Erscheinung läßt sich dahin deuten, daß die Würmer beim Strecken gleichzeitig ihre Blutgefäße ausdehnen; der Blutstrom wird dadurch dünner und die unmittelbar mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommende Blutmenge wird größer.

Noch ein Umstand darf nicht außer acht gelassen werden. Die Würmer befanden sich während der Versuche sowohl in gewöhnlicher Luft als auch in künstlichen Atmosphären die ganze Zeit über in geschlossenen Gefäßen. Dauerte nun der Versuch viele Stunden, so verringerte sich das Sauerstoffquantum, und die Versuchsbedingungen im Apparat wurden hierdurch verändert. Da die Gefäße nicht gelüftet wurden, so häuften sich darin verschiedene Produkte des Stoffwechsels an, die in größerer Menge einen schädlichen Einfluß auf die Lebensprozesse der Tiere ausüben konnten.

Kontrollversuche wurden in der Weise angestellt, daß durch die Apparate Luft durchgeleitet wurde, wobei CO_2 in Pettenkofer'schen Röhren mittels $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und in Liebig's Kaliapparat aufgefangen wurde. Die Resultate waren quantitativ fast dieselben wie bei den gewöhnlichen Methoden (Tab. I. Nr. 23, 24, 25).

Die Ergebnisse meiner Versuche habe ich in einer Reihe von Tafeln zusammengestellt, die ich dann graphisch durch entsprechende Kurven veranschaulicht habe. Auf den Tafeln wurden folgende Daten verzeichnet: Versuchsdauer, Temperatur, absolute Menge des Gasaustausches; hauptsächlich aber kam es nur darauf an, eine bestimmte Einheit dieses Austausches festzustellen, denn erst auf grund eines solchen Prinzips konnten Vergleiche inbetreff der Atmungsintensität unter verschiedenen äußeren Verhältnissen angestellt werden. Als eine solche Einheit wählte ich die in 24 Stunden absorbierte Sauerstoff- und die in gleicher Zeit ausgeschiedene Kohlendioxydmenge in ccm auf 1 g Körpergewicht der Regenwürmer. Bei Versuchen mit anormalem Atmosphärendruck wurden die Druckverhältnisse auch in den Apparaten stets in Millimetern angegeben *). Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Tempera-

*) Da der Druck im Apparat — wie bereits erwähnt — am Anfang und am Ende des Versuchs nicht der gleiche war, so sind die in den Tafeln und Kurven verzeichneten Ziffern Durchschnittszahlen dieser beiden Druckhöhen.

turverhältnisse, die, wie wir später sehen werden, sehr großen Einfluß auf die Versuchsergebnisse haben.

Die Kurven wurden aus arithmetischen Mittelwerten der in den Tafeln verzeichneten Zahlen hergeleitet. In den Tafeln selbst war ich stets bestrebt, das Verhältnis zwischen der Kohlendioxid- und der Sauerstoffmenge zu bestimmen, um daraus den Atmungsquotienten zu finden.

(Siehe Tab. I. Seite 569).

In der Tabelle I sind die Versuchsergebnisse über den Atmungsprozeß bei *Lumbricus terrestris* und *L. communis* in normalen Verhältnissen zusammengestellt. Die Versuchsdauer war ziemlich verschieden und schwankte zwischen 10 St. 20 M. und 74 St. 20 M. Trotzdem bemerken wir hier keine Unterschiede in der Atmungsintensität oder dem Atmungsquotienten, Unterschiede, die man dem Einfluß irgend eines aus der längeren oder kürzeren Versuchsdauer innerhalb der erwähnten Grenzen sich ergebenden Faktors zuschreiben mußte. Ein solcher Einfluß konnte von Mikroben bei so ungenügenden Sterilisationsbedingungen bei der langen Dauer des Versuches sich deutlich bemerkbar machen; wir sehen indessen, daß dies trotz der verschiedenen Dauer der Versuche in keinem Fall eingetreten ist. Daraufhin sind wir berechtigt, ihn als sehr gering anzunehmen und können ihn in unserer Rechnung vernachlässigen.

Die Ergebnisse der Versuche 19, 20, 21, 22, welche mit einer anderen Gattung von Regenwürmern (*L. communis*) angestellt wurden, unterscheiden sich ein wenig von den Zahlen der übrigen Versuche, welche in der Tab. I zusammengestellt sind.

Schon der Umstand allein, daß die als Versuchsobjekte dienenden Würmer bedeutend kleiner waren als *L. terrestris* und somit bei gleichem Gesamtgewicht eine größere Anzahl von Tieren oder eine größere Atmungsoberfläche in Betracht kam, auch wenn wir die erhöhte Temperatur, in der die Versuche angestellt wurden, außer acht lassen, bewirkte die Verschiedenheit der Atmungsintensität bei diesen zwei Gattungen (Fürth¹⁹).

Die Mittelwerte der auf der Tab. I zusammengestellten Resultate der Experimente betragen: für *Lumbricus terrestris* in der Temperatur 18°—19° C — 1·233 ccm des absorbierten O und 1·028 ccm des ausgeschiedenen CO₂, für *L. communis* in der Temperatur 19·8°—23·8° — 2·033 ccm des absorbierten O und 1·629 ccm des

TABELLE I.
Der Atmungsprozeß bei *Lumbricus terrestris* und *L. communis* in normalen Verhältnissen.

Versuchs- Nr.	Versuchs- dauer		t°	Die absolute Menge		Sauerstoff- absorption auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stunden in cem	CO ₂ -Aus- scheidung	Quotient CO ₂ /O	Bemerkungen
	St.	M.		der Sauerstoff- absorption in cem	der CO ₂ -Aus- scheidung in cem				
1	43	10	18·2°—16·4°	5·706	4·214	1·055	0·777	0·736	L. terrestris = 3·025 gr
2	74	20	17·7°—17·4°	11·542	9·239	1·304	1·047	0·802	" 2·819 gr
3	46	—	18·2°—17·6°	8·457	6·172	1·008	0·728	0·722	" 4·376 gr
4	65	45	18°	12·812	10·040	1·052	0·822	0·781	" "
5	71	—	18·3°—17·8°	14·726	14·596	1·385	1·371	0·989	" 3·552 gr
6	73	—	18·4°	15·096	9·350	1·174	0·730	0·621	" 4·188 gr
7	43	10	18·4°—18·7°	10·135	9·126	1·323	1·191	0·900	" "
8	41	45	20°	12·113	9·796	1·449	1·175	0·811	" 4·736 gr
9	22	—	21·5°—19·9°	5·965	4·898	1·065	0·874	0·819	" 5·878 gr
10	41	45	20°	15·139	12·474	1·252	1·017	0·812	" 6·858 gr
11	22	20	21·5°—19·9°	8·164	5·694	1·632	1·133	0·694	" 5·204 gr
12	10	20	19·8°—20·3°	3·134	2·417	1·435	1·107	0·771	" 4·831 gr
13	22	35	20·4°	6·665	4·694	1·434	1·013	0·706	" "
14	39	25	22·5°—20·2°	9·114	6·748	1·289	0·979	0·759	" 4·245 gr
15	23	—	20·4°—19·2°	4·138	3·662	1·000	0·887	0·887	" "
16	10	25	19·8°—20·3°	2·892	1·950	1·399	0·934	0·667	" 4·545 gr
17	22	35	20·4°	5·314	3·436	1·203	0·779	0·647	" "
18	22	50	20·4°—19·2°	4·414	3·887	1·333	1·171	0·878	" "
19	62	25	20·6°—19·8°	14·484	11·840	2·136	1·752	0·821	" 3·402 gr
20	65	25	21·5°—22·9°	25·140	18·347	1·687	1·231	0·729	10 W. L. communis=2·573 gr
21	78	15	20·3°—22·6°	13·282	10·643	1·804	1·405	0·779	13 W. " 5·419 gr
22	39	05	22·2°—23·8°	9·549	8·204	2·507	2·128	0·859	9 W. " 2·288 gr
23	22	—	16°—15·4°	—	—	—	0·925	—	" 2 L. terrestris=10·427 gr
24	23	25	16°	—	—	—	1·245	—	" "
25	24	—	20°	—	—	—	1·137	—	" 11·349 gr

ausgeschiedenen CO_2 auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stunden berechnet. Die bei unseren Versuchen mit *Lumbricus terrestris* erhaltenen Zahlen sind etwas kleiner als die Zahlen Potts⁵⁰⁾, welcher für CO_2 auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stunden bei $18^\circ\text{--}19^\circ\text{C}$ 1.591 ccm erhielt, und mit den Zahlen Jolyets und Regnards⁶⁴⁾, nach denen die Einheit der Sauerstoffabsorption bei gleichen Temperaturen 1.7 ccm beträgt. Dafür stimmen aber ihre Resultate mit den Ergebnissen der Versuche mit *Lumbr. communis* vollständig überein; und da Pott nicht die Gattung der Regenwürmer, mit denen er seine Versuche gemacht hat, angibt, sondern nur sagt, daß er 11 Würmer genommen, die zusammen 9.57 gr gewogen hätten, so bin ich geneigt anzunehmen, daß in diesem Fall *Lumbricus communis* in Betracht kommt. Bei unseren Versuchen unterlag der Atmungsquotient, d. h. das Verhältnis des ausgeschiedenen CO_2 zu der absorbierten Sauerstoffmenge, bedeutenden Schwankungen; er betrug 0.621 bis 0.989, vorwiegend waren die Zahlen 0.7—0.8, so daß wir diese für beide Gattungen bei einer Temperatur von $18^\circ\text{--}22^\circ\text{C}$ als normal betrachten können.

Im weiteren Verlauf der Arbeit will ich den Atmungsprozeß unter verschiedenen äußeren Verhältnissen untersuchen, um festzustellen, ob das Verhältnis beider Atmungsphasen zueinander sich unter diesen Umständen verändert, oder ob es konstant bleibt, denn daraus werden wir uns überzeugen können, inwiefern und unter welchen Umständen die Sauerstoffabsorption von der Kohlendioxydausscheidung abhängig oder unabhängig ist.

Der Einfluß der Temperatur.

Loeb⁴⁰⁾ hebt den engen Zusammenhang zwischen der Schnelligkeit des Verlaufs biologischer Prozesse bei kaltblütigen Tieren und den Temperaturänderungen in der umgebenden Atmosphäre hervor. Gleichzeitig mit einer Temperaturerhöhung nimmt auch die Lebensintensität dieser Tiere zu; alle Funktionen, somit auch die Atmung erfahren eine Steigerung. Dieses Gesetz gilt sowohl für kaltblütige Wassertiere als auch für Landtiere. Jolyet und Regnard haben gefunden, daß bei Fischen eine Temperaturerhöhung von 2° bis 30° eine zehnfache Steigerung der Intensität in der Sauerstoffaufnahme zur Folge hat. Aubert³⁾ und Moleschott beobachteten dieselbe Erscheinung beim Frosch beim Prozeß der Kohlendioxydausscheidung. Nach

Vernon⁶⁸⁾ erhöht sich die Kohlensäureproduktion innerhalb der Temperaturgrenzen von 2° bis 30° bei der Weinbergsschnecke auf das 10- bis 13-fache, bei Regenwürmern auf das 4—6-fache. Winterstein⁶⁹⁾ fand, daß die Sauerstoffabsorption bei *Rhizostoma* bei 35° 3½-mal größer ist als bei 11°.

Meinungsunterschiede bestehen jedoch zwischen diesen Autoren bezüglich der Frage, ob die Steigerung der Atmungsintensität konstant ist und mit gewisser Gesetzmäßigkeit verläuft, oder ob es bestimmte Temperaturgrenzen gibt, innerhalb deren die gleiche Intensität bestehen bleibt, um bei einer weiteren Temperaturerhöhung wieder zu steigen. Vernon führte eine ganze Reihe dahingehender Versuche durch, auf grund deren er zu dem Schlusse gelangt, daß bei vielen kaltblütigen Tieren die graduelle Temperaturerhöhung nicht gleichen Schritt mit gesteigerter Produktion von Kohlendioxyd hält, sondern daß für jede Tiergruppe bestimmte Temperaturgrenzen bestehen, innerhalb deren die Kohlendioxydausscheidung konstant bleibt. Für Regenwürmer sollen diese Grenzen zwischen 10°—22½°C, für Weichtiere zwischen 20°—30°, für den Frosch (*Rana esculenta*) zwischen 15°—20° liegen. Eine derartige Einrichtung ist nach Vernon von gewissem Nutzen. Würden nämlich die Lebensprozesse vollständig von der Temperatur abhängen, so müßten die kaltblütigen Tiere ihr ganzes Verhalten der Temperatur und nicht ihren Bedürfnissen anpassen. Beim kalten Wind wären sie unfähig, sich z. B. vor ihren Feinden zurückzuziehen, bei warmen Winden dagegen wären sie außerstande, die infolge der gesteigerten Intensität des Stoffwechsels erhöhten Bedürfnisse ihres Organismus zu befriedigen. Für einige kaltblütige Landtiere jedoch, wie z. B. für *Periplaneta orientalis*, sowie für Wassertiere hat dieses Gesetz nach Vernon keine Geltung.

Eine ganze Reihe anderer Autoren teilt jedoch nicht die Ansicht Vernons, obgleich ich anderseits nirgends einen direkten Widerspruch gegen seine Ausführungen gefunden habe.

Meine Versuche stehen, wenigstens soweit sie die Regenwürmer betreffen, im Widerspruch mit der Behauptung Vernons, daß diese Tiere bei Temperaturen zwischen 10° und 22½°C gleiche Mengen von Kohlendioxyd ausscheiden.

Die Versuche habe ich in der bereits oben beschriebenen Weise durchgeführt. Ich beobachtete gleichzeitig die Sauerstoffabsorption und die Kohlendioxydausscheidung. Zu Versuchen in höheren Tem-

peraturen, bis gegen 30° , bediente ich mich eines Thermostaten in Prof. Nowaks Institut.

Ich war stets bemüht, die Temperatur in jedem einzelnen Versuche möglichst konstant zu erhalten; die Schwankungen überstiegen niemals 3°C .

(Siehe Tab. II, Seite 574—575).

Tabelle II, in der die Ergebnisse von 41 Versuchen zusammengestellt sind, zeigt eine kontinuierliche und gleichmäßige Steigerung des Atmungsprozesses, und zwar sowohl der Sauerstoffaufnahme, wie der Kohlensäureabgabe. Diese Steigerung steht im geraden Verhältnis zu dem Steigen der Temperatur.

Gewisse Schwankungen in der Intensität des Atmungsprozesses machen sich, wie ich schon früher darauf hingewiesen habe, in jedem einzelnen Versuche, bei jeder einzelnen Temperatur bemerkbar, wenn auch die Durchschnittszahlen aus mehreren Versuchen sich ausgleichen. Wenn man aber die Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche vergleicht, so sieht man die Unterschiede so deutlich auftreten, daß sie auf eine bestimmte Gesetzmäßigkeit in der Intensitätssteigerung des Atmungsprozesses im Zusammenhang mit dem Steigen der Temperatur hinweisen. Dagegen zeigten sich die Quotienten in den Grenzen von ca. 2° — 24°C von der Temperatur unabhängig; erst oberhalb dieser Grenze verringert er sich ein wenig, um im Durchschnitt auf 0.66 stehen zu bleiben. Aus unseren Versuchen ergibt sich, daß die Intensität der Sauerstoffaufnahme bei 29.5°C siebenmal größer als bei 2.5°C , die Intensität der Kohlendioxydabgabe 5.4-mal größer ist.

Die Kurve *P* (Fig. 2) zeigt den Verlauf des Atmungsprozesses im Zusammenhang mit der Temperatur. Auf der Ordinatenaxe sind die Intensitäten bei den Atmungsphasen eingezeichnet, die Abszisse zeigt die Temperaturen. Die angeführten Zahlen sind arithmetische Mittel aus mehreren Versuchen. Die als kontinuierliche Linie gezeichnete Kurve bezeichnet die Sauerstoffabsorption, die unterbrochene Linie stellt die Kohlendioxydausscheidung dar. Aus beiden Kurven ersieht man deutlich die ständige Steigerung der Sauerstoffabsorption und der Ausscheidung von CO_2 in dem Maße, wie die Temperatur steigt.

Wir können uns jetzt die Frage vorlegen, ob eine gewisse Gesetzmäßigkeit in dieser Abhängigkeit des Atmungsprozesses von der

Temperatur besteht, oder ob der erstere vollständig unabhängig, wenn auch der letzteren parallel, verläuft.

In der physikalischen Chemie kennen wir ein von van't Hoff ausgesprochenes Gesetz, wonach eine Erhöhung der Temperatur

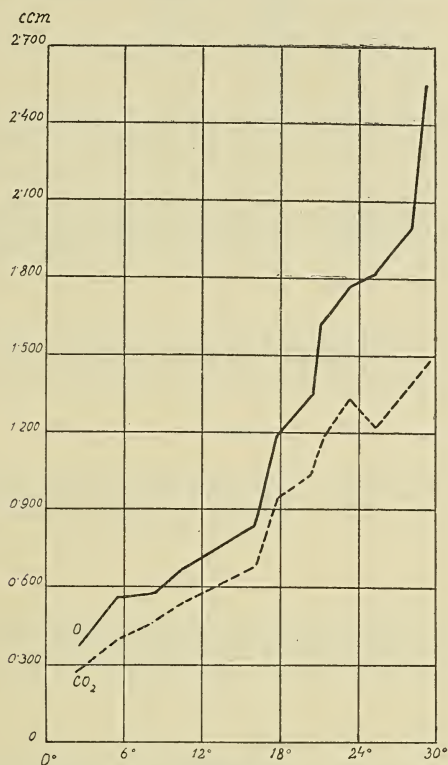


Fig. 2.

um 10° eine 2—3-fache Beschleunigung der Reaktion zur Folge hat. Dieses Gesetz hat auch in einigen biologischen Prozessen Bestätigung gefunden. Auf grund der Arbeiten von Matthaei hat es Kanitz³⁵⁾ in dem Prozesse der Kohlenstoffassimilation bei *Prunus laurocerasus* var. *rotundifolia* bestätigt gefunden. Abbeg¹⁾ und Herzog³⁰⁾ konstatierten dieselbe Gesetzmäßigkeit beim Frosch, sowie bei *Echinus* und *Sphaerechinus*, und zwar auf grund der Arbeiten O. Hertwigs über die Entwicklung des Frosches und Peters über die Entwicklung der Echinoiden. Auf die Arbeiten von Filehne gestützt, beweist Abbeg²⁾ die Gültigkeit dieses Gesetzes für den Prozeß der Kohlendioxidausscheidung beim Frosch innerhalb der

TABELLE II.
Der Einfluß der Temperatur auf den Atmungsprozeß

Versuchs- Nr.	Versuchs- dauer		t°	Die absolute Menge		Sauerstoff- absorption auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stunden in cem	CO ₂ -Aus- scheidung	Quotient CO ₂ /o	Bemerkungen
	St.	M.		der Sauerstoff- absorption in cem	der CO ₂ -Aus- scheidung in cem				
1	69	30	3·4°—1·5°	5·205	3·184	0·400	0·243	0·608	L. terrestris = 4·430 gr
2	69	30	"	7·176	5·900	0·412	0·335	0·813	6 W. L. communis = 5·931 gr
3	69	—	4·1°—1·3°	4·275	4·280	0·273	0·273	1·000	3 W. L. terrestris = 5·352 "
4	66	45	3·7°—1·3°	—	3·984	—	0·244	—	6 W. L. communis = 5·699 "
5	70	35	5°—6°	6·795	4·910	0·554	0·396	0·715	1 W. L. terrestris = 4·115 "
6	76	05	9·4°—6·8°	10·339	8·890	0·465	0·399	0·858	3 W. " 6·910 "
7	66	25	9·8°—8·1°	12·861	9·401	1·485	1·088	0·732	3 W. L. communis = 3·087 "
8	66	25	"	13·406	10·486	0·693	0·541	0·780	3 W. L. terrestris = 6·910 "
9	69	10	11·5°—10°	13·184	10·659	0·676	0·547	0·807	1 W. " 6·729 "
10	26	40	15·8°	5·328	3·792	0·878	0·623	0·709	1 W. " 5·354 "
11	37	20	16·4°	7·896	7·257	0·816	0·744	0·912	1 W. " 6·059 "
12	38	50	16·2°—16·4°	11·703	6·959	1·661	0·986	0·593	1 W. " 4·232 "
13	71	35	16·8°—16°	7·842	6·418	0·865	0·704	0·813	1 W. " 3·025 "
14	43	10	18·2°—16·4°	5·706	4·214	1·055	0·777	0·736	" " "
15	69	40	17·7°—17·4°	11·542	9·239	1·304	1·047	0·802	1 W. " 2·819 "
16	46	—	18·2°—17·6°	8·457	6·172	1·008	0·728	0·722	1 W. " 4·376 "
17	65	45	18°—18·1°	12·812	10·040	1·052	0·822	0·781	" " "

18	71	05	18°30'—17°80'	14°726	14°596	1 385	1°371	0°989	1 W. L. terrestris=3°552 gr
19	73	--	18°40'	15°096	9°350	1°174	0°730	0°621	1 W. " 4°188 "
20	43	20	18°40'—18°70'	10°135	9°126	1°323	1°191	0°900	" " "
21	41	45	20°	12°113	9°796	1°449	1°175	0°811	1 W. " 4°731 "
22	41	45	"	15°139	12°474	1°252	1°017	0°812	1 W. " 6°858 "
23	22	05	21°50'—19°90'	5°965	4°898	1°065	0°874	0°819	1 W. " 5°878 "
24	22	20	21°40'—19°90'	8°164	5°694	1°632	1°133	0°694	1 W. " 5°204 "
25	25	25	21°60'—20°20'	5°954	4°842	1°160	0°942	0°812	1 W. " 4°736 "
26	25	30	"	12°102	8°204	1°627	1°102	0°677	1 W. " 6°858 "
27	47	15	21°20'—22°10'	16°138	12°980	1°791	1°438	0°804	1 W. " 4°526 "
28	25	05	21°30'—22°20'	8°653	5°580	1°896	1°219	0°644	1 W. " 4°212 "
29	24	20	"	9°368	5°810	2°207	1°369	0°620	1 W. " 4°099 "
30	39	05	22°20'—23°80'	9°549	8°204	2°507	2°128	0°859	9 W. L. communis=2°288 "
31	15	05	23°80'	4°592	2°734	2°606	1°555	0°591	2 W. L. terrestris=2°624 "
32	43	50	22°60'—24°	7°792	4°848	1°721	1°088	0°621	1 W. " 2°440 "
33	44	10	"	11°083	9°017	1°260	1°025	0°813	1 W. " 4°702 "
34	47	15	23°80'—23°40'	12°064	8°958	1°455	1°079	0°741	1 W. " 4°171 "
35	47	15	"	11°973	9°364	1°136	1°037	0°781	1 W. " 4°559 "
36	25	40	26°40'—23°80'	8°474	5°699	1°679	1°133	0°674	1 W. " "
37	24	10	"	7°021	4°735	1°616	1°093	0°661	1 W. " 4°171 "
38	23	40	26°10'—26°40'	5°295	3°500	2°174	1°434	0°659	1 W. " 2°448 "
39	24	—	29° —30°	11°944	7°970	2°561	1°479	0°665	1 W. " 4°450 "
40	22	35	28° —28°60'	8°586	5°492	1°934	1°239	0°639	1 W. " 4°610 "
41	22	35	"	7°011	4°638	2°200	1°459	0°663	1 W. " 3°305 "

Temperaturgrenzen zwischen 14° und 25° . Oberhalb dieser Grenzen steigt Θ_{10} bedeutend. Nach Clausen ¹⁵⁾ findet van't Hoff's Gesetz Anwendung für denselben Prozeß bei einer ganzen Reihe von Pflanzen, nach Pflüger ²⁾ sogar beim Kaninchen in den Temperaturen zwischen 38.6° bis 40.6° , wo $\Theta_{10}=1.9$ ist. Dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur stellt Snyder ^{*)} für die Häufigkeit der Herzschläge bei der kalifornischen Schildkröte fest.

Die Ergebnisse meiner Arbeit sind folgende:

TABELLE III.

Sauerstoff- absorption in ccm	Θ_{10}	Temperatur	Ausscheidung von CO_2 in ccm	Θ_{10}
0.362		2.5°	0.274	
	2.05			2.21
0.676		10.7°	0.546	
	1.99			1.92
1.344		20.4°	1.049	
	1.99			1.45
2.561		29.5°	1.479	

Obige Zahlen bezeichnen die Intensität beider Phasen des Atmungsprozesses in ccm auf 1 gr Körpergewicht der Würmer in 24 Stunden.

Auf grund der in Tab. III dargestellten Resultate sind wir zu der Behauptung berechtigt, daß van't Hoff's Gesetz auch bei dem Atmungsprozesse bei Regenwürmern seine volle Geltung hat. Diese meine Ergebnisse stimmen mit denen, die Pütter ⁷⁸⁾ in seiner letzten Arbeit erhielt, überein.

Sein Gesetz von dem Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat van't Hoff aus rein chemischen Erscheinungen hergeleitet. Heute sehen wir, daß es auch für viele biologische Prozesse bewiesen worden ist, und daß, wie Tamman ^{**)} gezeigt hat, auch organische Fermente diesem Gesetz unterworfen sind. Diejenigen biologischen Prozesse, für welche das van't Hoff'sche Gesetz bestätigt worden ist, lassen sich gegenwärtig nicht einfach als rein

*) nach Loeb ⁴⁰⁾.

**) nach Loeb ⁴⁰⁾.

chemische Prozesse auffassen. Loeb glaubt, daß es Fermentationsprozesse sind. Die Bewährung dieses Gesetzes für den Atmungsprozeß wäre ein Beweis mehr dafür, daß auch die Atmung ein enzymatischer Prozeß ist.

Der Einfluß von Verwundungen auf die Atmung der Regenwürmer.

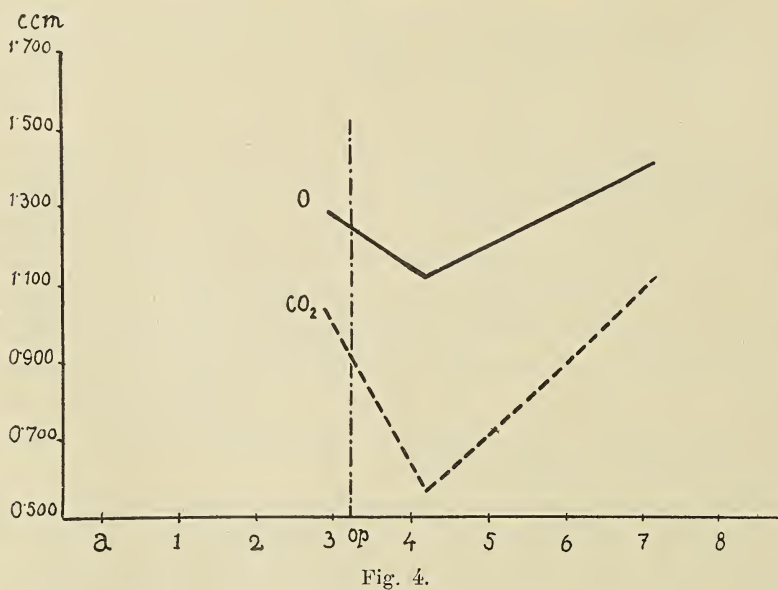
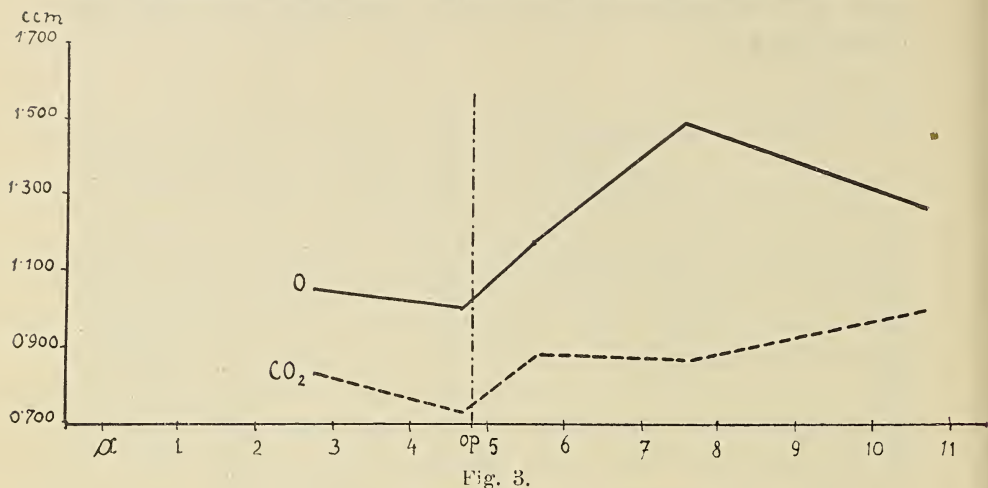
Aus Untersuchungen Stiebs⁵⁴⁾ und anderer Autoren wissen wir, daß Verwundungen bei Pflanzen eine Steigerung der Atmungsintensität bewirken. In der Tierphysiologie habe ich jedoch diese Frage betreffende Angaben nirgends gefunden. Aus diesem Grunde habe ich es unternommen, einige Versuche in dieser Richtung durchzuführen. Die Regenwürmer eignen sich dazu vorzüglich, und zwar um so mehr, da bei ihnen sehr schnell nach der Verwundung Regenerationsprozesse stattfinden, so daß man gleichzeitig auch den Einfluß dieser Prozesse auf das Atmen studieren kann.

Ist uns die Intensität des Atmungsprozesses vor der Operation bekannt, so geben uns die kurz nach der Operation angestellten Beobachtungen eine Aufklärung über den Einfluß der Verwundung; einige Tage lang fortgesetzte Versuche werden uns den Einfluß der Regenerationsprozesse zeigen. Da ich die Würmer auf die Weise verwundete, daß ich ihnen bald je einige vordere, bald je einige hintere Segmente wegschnitt, so hätte man erwarten können, daß die Ergebnisse verschieden ausfallen würden. Durch Abtrennung der vorderen vier oder fünf Glieder wird das Gehirnganglion samt der Schlundkommissur d. h. derjenige Teil des Nervensystems, den man dem Gehirn der höheren Tiere gleichstellen könnte, weggeschnitten; die Amputation der hinteren Segmente verursacht dagegen die Beseitigung einer Anzahl von Segmentganglien, von denen nur Nerven nach denjenigen Segmenten ausgehen, in denen sich die Ganglien selber befinden.

Man kann also auf grund dieser Versuche noch die Frage entscheiden, ob die Gehirnganglien bei Regenwürmern in dem Atmungsprozeß eine andere Rolle spielen als die übrigen Segmentganglien, d. h. ob sie in dieser Beziehung die Bedeutung eines Nervenzentrums für den ganzen Organismus besitzen.

Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt: Ein- oder zweimal untersuchte ich den Atmungsprozeß des Wurmes vor der Operation, alsdann nach der Operation innerhalb 21–24 Stunden

und schließlich noch einige Male in verschiedenen Zeitintervallen. Die Versuchsbedingungen waren beim Abschneiden sowohl der



vorderen als auch der hinteren Segmente vollständig dieselben. Ich war bestrebt, die Temperatur in jeder Serie auf gleicher Höhe zu erhalten, um etwaige Unterschiede, die das Ergebnis beeinflussen könnten, auszuschalten.

TABELLE IV.
Der Einfluß von Verwundungen auf den Atmungsprozeß bei Regenwürmern.

Versuchs- nummer	t°	Versuchs- dauer		Sauerstoff- absorption auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stunden in ccm	CO ₂ -Aus- scheidung	Quotient CO ₂ / _O	Bemerkungen
		St.	M.				
Ser. I.	1	65	45	1.052	0.822	0.781	Vor der Amputation der hinteren Segmenten.
	2	46	—	1.008	0.728	0.722	
	3	22	25	1.193	0.872	0.731	
	4	48	10	1.490	0.871	0.584	
	5	74	20	1.276	1.000	0.783	
Ser. II.	1	74	20	1.304	1.047	0.802	Nach der Amputation.
	2	27	30	1.115	0.585	0.524	
	3	71	05	1.424	1.133	0.795	
Ser. III.	1	10	20	1.435	1.107	0.771	Vor der Amputation.
	2	22	35	1.434	1.013	0.706	
	3	21	25	1.074	0.885	0.824	
	4	23	05	1.434	1.073	0.748	
	5	38	05	0.934	0.875	0.936	
Ser. IV.	6	45	50	1.159	0.874	0.754	Nach der Amputation.
	1	39	25	1.289	0.979	0.759	
	2	22	50	1.000	0.887	0.887	
	3	23	35	0.713	0.906	1.270	Nach der Amputation.

Versuchs- nummer	θ	Versuchs- dauer		Sauerstoff- absorption auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stunden in cem	CO ₂ -Aus- scheidung in cem	Quotient CO ₂ /O	Bemerkungen
		St.	M.				
Ser. IV. 4	19·2°—18·8°	22	40	1·041	1·001	0·961	Nach der Amputation Vor der Amputation von 4—5 vorderen Segmenten.
Ser. V. 1	18·3°—17·8°	71	05	1·385	1·371	0·989	
2	18·4°—18·1°	24	10	—	0·815	—	Nach der Amputation.
3	18·2°—18·4°	47	40	1·479	0·960	0·649	
4	18·4°—18·7°	43	10	1·141	0·972	0·851	Vor der Amputation.
Ser. VI. 1	18·4°	73	—	1·170	0·730	0·621	
2	18·4°—18·7°	43	10	1·323	1·191	0·900	Nach der Amputation.
3	19·2°—18·8°	22	10	1·692	0·896	0·530	
4	19°—17·2°	72	—	1·607	1·310	0·815	Vor der Amputation.
Ser. VII. 1	19·8°—20·3°	10	25	1·399	0·930	0·667	
2	20·4°—20·5°	22	35	1·203	0·779	0·647	Nach der Amputation.
3	20·6°	21	20	0·898	0·726	0·809	
4	20·8°—20·2°	23	05	0·817	1·017	1·244	Vor der Amputation.
5	20·6°—20°	38	10	1·050	1·066	1·015	
6	20·6°—20·2°	45	50	1·190	0·848	0·712	Nach der Amputation.
Ser. VIII. 1	22·5°—20·2°	39	25	1·805	1·331	0·737	
2	20·4°—19·2°	22	50	1·333	1·171	0·878	Vor der Amputation.
3	19·4°—19·2°	23	35	0·849	1·322	1·557	
4	19·2°—18·8°	22	40	1·039	1·243	1·196	Nach der Amputation.

Die Versuchsergebnisse habe ich in der Tab. IV zusammengestellt und sie durch die Kurven Nr. VII, VIII, IX, X und Nr. XI, XII, XIII, XIV (Fig. 3—10) veranschaulicht. Die Kurven Nr.

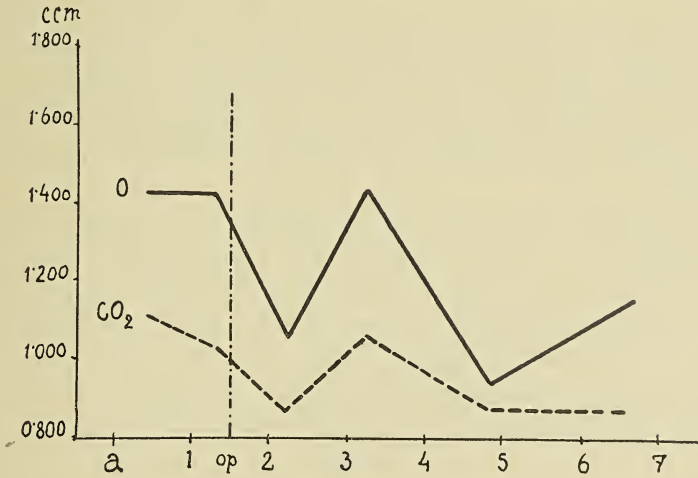


Fig. 5.

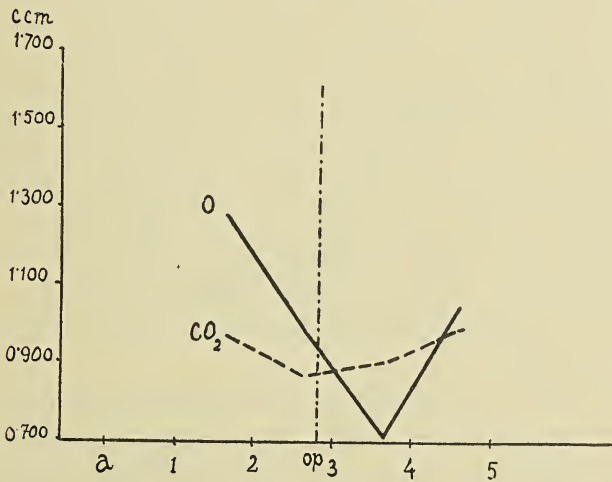


Fig. 6.

VII, VIII, IX, X entsprechen den Serien I, II, III, IV und die Kurven Nr. XI, XII, XIII, XIV den Serien V, VI, VII, VIII. Die Versuche wurden nur mit *Lumbricus terrestris* angestellt und zerfallen in 8 Serien. Von diesen umfassen die ersten vier die Ver-

suchsergebnisse nach der Operation der hinteren Segmente, die letzten vier dagegen zeigen uns die Resultate nach Abtrennung der vorderen 4—5 Segmente, also der Gehirnganglien (Nussbaum ⁶²) Bd. I).

In allen Tabellen ist die Dauer eines jeden Versuches sowie die Beobachtungen vor und nach der Operation angegeben.

Bei der Darstellung der Kurven bin ich dem Beispiel Godlewskis sen. ²⁵) gefolgt. Die Angaben der Kurven entsprechen den Angaben der Tafeln.

Auf der Ordinate wurde die Intensität beider Phasen des Atmungsprozesses, auf der Abszisse die Versuchsdauer verzeichnet. Der Buchstabe *a* bezeichnet den Anfang des ersten Versuches. Die Linie *op.* zeigt den Zeitpunkt der Operation. Auf der Ordinatenaxe wird die Intensität der Atmung bezeichnet. Die unter der Abszissenaxe ersichtlichen Zahlen bezeichnen die Tage.

Nach Durchsicht der Versuchsergebnisse bemerken wir, daß sich überall in den ersten Beobachtungen mit Ausnahme der Serie I die Atmungsintensität nach der Operation vermindert und zwar sowohl die Intensität der Sauerstoffabsorption wie die der Kohlendioxydausscheidung. In einigen Fällen werden die beiden Phasen des Atmungsprozesses nicht in gleicher Weise durch die Verwundung beeinflußt, wie wir es in der Serie VI und VIII sehen.

Der durch die Verwundung hervorgerufene Reizzustand währt nicht lange; nach ungefähr 24 Stunden nach der Operation kehrt die Atmungsintensität wieder zu der ursprünglichen Norm zurück, wie sich dies aus den Serien III, IV, VII, VIII ergibt.

Auf grund aller dieser Tatsachen wird, glaube ich, der Schluß gerechtfertigt sein, daß eine starke Reizung, wie sie z. B. durch Amputation einiger Segmente bewirkt wird, auf den Atmungsprozeß hemmend einwirkt.

Loeb ⁴²) gibt in seiner Einleitung zur vergleichenden Physiologie einige von verschiedenen Autoren beobachteten Tatsachen an, daß nach einer Operation, die mit dem Durchschneiden des Zentralnervensystems verbunden war, bei vielen wirbellosen Tieren sogar eine momentane Unterbrechung des Atmungsprozesses eintrat. Der Grund dafür ist jedoch nach Loeb nicht in der Beseitigung irgend welcher Atmungszentren zu suchen, sondern diese Erscheinung ist nur als bloße Folge des operativen Eingriffes an und für sich, d. h. als Folge der Erschütterung anzusehen, von der das Nervensystem

angegriffen wird. Ebenso nimmt auch Jennings ³³⁾ an, daß starke Reize bei Regenwürmern Störungen im Blutkreislauf bewirken und somit das Atmen und andere Lebensprozesse beeinflussen können.

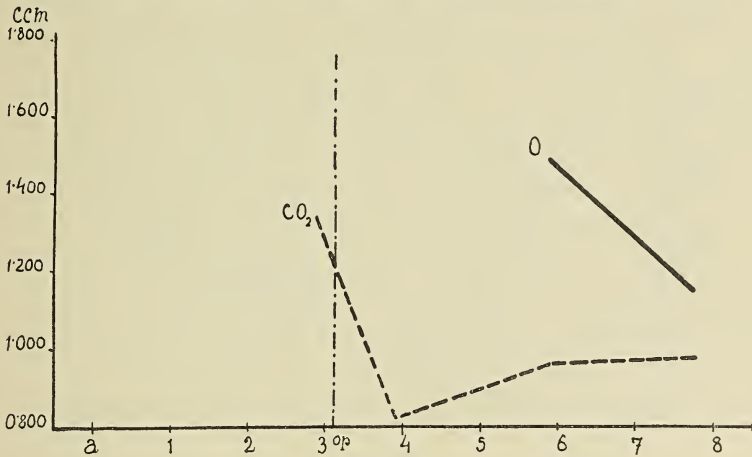


Fig. 7.

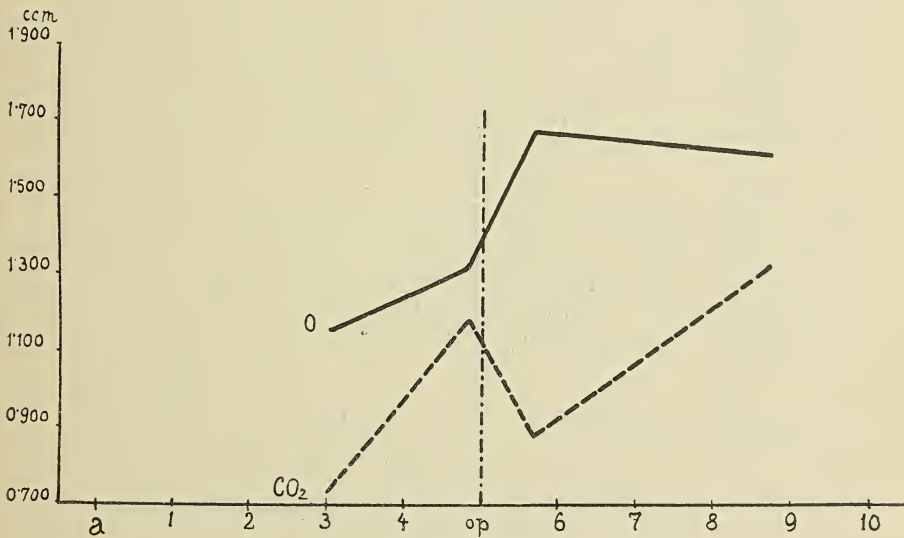


Fig. 8.

Bei Regenwürmern läßt sich nur schwer feststellen, ob das Atmen nach der Operation vollständig unterbrochen wird, oder ob diese Funktion für eine gewisse Zeitdauer nur geschwächt wird.

In ihrem Verhalten nach der Operation ließen sich absolut keine Erscheinungen beobachten, die von starken inneren Störungen zeugten.

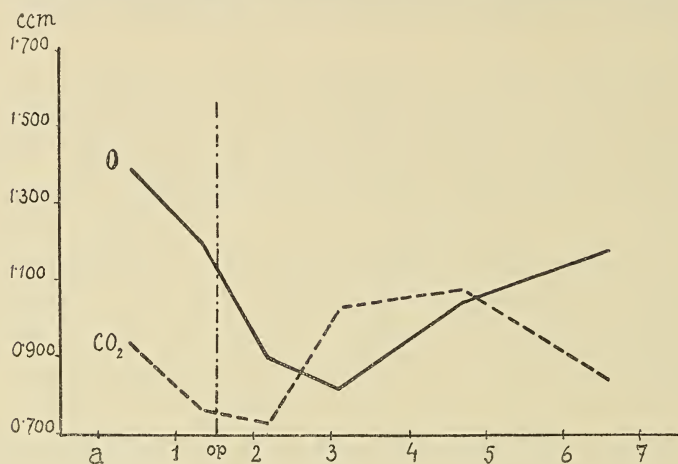


Fig. 9.

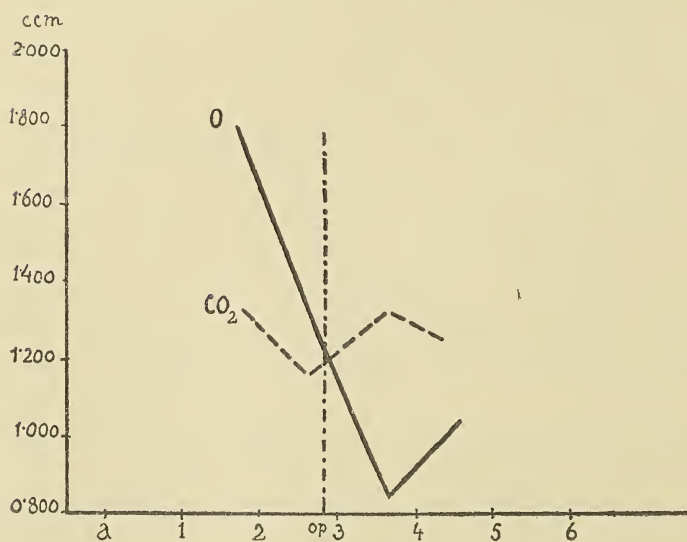


Fig. 10.

Die weiteren, während einiger Tage nach der Operation angestellten Versuche ergaben keine charakterischen Änderungen in dem Atmungsprozeß, die man dem Einfluß der stattfindenden Regenera-

tionsprozesse zuschreiben könnte. Diese Beobachtung bezieht sich sowohl auf die Tiere, denen nur einige hintere Segmente entfernt, als auch auf diejenigen, denen die Gehirnganglien abgetrennt wurden. Indeß kann ich mir den allzu hohen Quotienten in einigen Versuchen der Serien IV, VII und VIII nicht erklären. Da wir aber in anderen Serien wiederum einen zu niedrigen Quotienten finden, und zwar nur in Versuchen, die nach der Operation gemacht wurden, so neige ich zu der Annahme hin, daß diese starken Schwankungen des Quotienten durch andere erst nach der Operation auftretenden Störungen oder auch durch gewisse Reizungen im weiteren Verlauf der Versuche bedingt werden. Zur Berechnung der Versuchsergebnisse mußte ich nämlich jedesmal den Apparat auseinandernehmen und den Wurm herausnehmen. Es ist also möglich, daß bei diesen Manipulationen die noch nicht geheilte Wunde gereizt und dadurch die Atmungsintensität modifiziert wurde.

Es erübrigt noch, die dritte Frage zu entscheiden, d. h. ob die Gehirnganglien bei Regenwürmern im gegebenen Fall eine andere Rolle spielen, als die anderen Segmentganglien. Vergleichen wir die Ergebnisse der ersten vier Serien mit denen der vier letzten, so gelangen wir zu keinem positiven Schluß in irgendwelcher Richtung, sondern können annehmen, daß die Gehirnganglien bezüglich ihres Einflusses auf den Atmungsprozeß mit den übrigen Segmentganglien gleichwertig sind.

Diese Behauptung stimmt mit den Untersuchungen Loebs⁴²⁾ und anderer Forscher überein, welche zu analogen Ergebnissen für eine ganze Reihe anderer physiologischer Funktionen und zu der Überzeugung gelangt sind, daß das Gehirnganglion bei Regenwürmern durchaus kein höheres Organ als der übrige Teil der Segmentganglien bildet.

Auf grund aller bisherigen, auf diesem Untersuchungsgebiet gesammelten Erfahrungen können wir also annehmen:

1) Starke Reize, wie z. B. Verwundungen, verursachen bei Regenwürmern indirekt, durch eine gewisse Erschütterung des Nervensystems, eine Verminderung der Intensität des Atmungsprozesses, welche ungefähr 24 Stunden dauert.

2) In den nächsten vier Tagen nach der Operation lassen sich keine Änderungen in dem Atmungsprozeß beobachten, die man dem Einfluß der Regeneration zuschreiben könnte.

3) Der Einfluß des Gehirns auf den Atmungsprozeß bei Regenwürmern unterscheidet sich in nichts von dem Einfluß der anderen Segmentganglien.

Einfluß von Kohlendioxyd auf Regenwürmer.

Gleichzeitig mit den obigen Untersuchungen habe ich einige Versuche angestellt, um den Einfluß von CO_2 auf Regenwürmer zu bestimmen. Die Lebensbedingungen dieser Würmer im Erdboden, wo fortwährend sehr intensive Fäulnisprozesse stattfinden, weichen nämlich von den Lebensbedingungen der auf der Erdoberfläche und der in gewöhnlicher Atmosphäre lebenden Tiere so sehr ab, daß sie unmöglich ohne Einfluß bleiben konnten.

Die Kohlendioxydmenge der Luft beträgt bis 0.04%. Bei 1% stellen sich bei Tieren und Menschen gewisse Störungen, wie Schwäche, Übelkeit ein, bei einem Gehalt von 10% ist das Leben bereits ernst gefährdet. Im Erdboden indessen, besonders in bestimmter Tiefe, steigt die Kohlendioxydmenge in hohem Grade. Nach Angaben der Agrikulturchemie ^{70 69)} beträgt bisweilen die Kohlensäuremenge in den Tiefen von 20—60 cm 3.84% bis 10%. Sie hängt übrigens von sehr vielen Umständen ab und variiert infolgedessen ziemlich bedeutend. Den größten Einfluß übt das Düngen aus, da das Faulen des Düngers den Gehalt an CO_2 erhöht; ein zweiter Umstand, von dem die Kohlensäuremenge abhängt, ist der Stand der Witterung. Ein starker Wind beschleunigt, stilles Wetter verlangsamt den Gasaustausch im Erdboden. Die Regenwürmer halten sich am häufigsten in schlammigem, ziemlich feuchtem Boden auf, und zwar in Tiefen von 20—30 cm, *Lumbricus terrestris* sogar etwas tiefer.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: im Gasometer bereitete ich mir ein Gasgemenge aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd. Der Sauerstoff war darin in demselben Verhältnis vorhanden wie in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft, enthalten, d. h. ca 20%, die Kohlendioxydmenge wurde nach Belieben variiert. Mit dem Gasgemenge füllte ich kleine, an beiden Enden mit Glasröhren versehene Glasgefäße, deren passend zugechliffene, mit Vaseline bestrichene Glasdeckel einen luftdichten Verschuß bildeten. Die Glasröhren wurden mittels Kautschukröhren und Schraubenklappen verschlossen. Vor dem Verschließen des

Gefäßes sowie nach beendetem Versuch führte ich eine Analyse der Gase, und zwar speziell auf Kohlendioxyd, aus. Den Würmern wurde gewöhnlich etwas Wasser in das Gefäß gegeben. Diese Versuche ergaben folgende Resultate:

TABELLE V.

Versuchs- nummer	Gehalt der Atmosphäre an CO ₂ am Anfang und am Ende	Versuchs- dauer	Bemerkungen
1	12.9—13.36%	110 St.	2 Würmer, Lumbr. terr. und commun. Beide lebten, keine Narkose.
2	19.5%—19.6%	96 St.	3 L. terr. tot, 2 L. commun. lebend, keine Narkose.
3*)	25%—23%	72 St.	1 L. terr. tot, 2 L. commun. und 1 L. terr. lebend, keine Narkose.
4	27.6%—28.16%	71 St.	2 L. terr. und 1 L. commun. tot, 3 L. com. lebend, keine Narkose.
5	30.6%	86 St.	2 L. terr. u. 1 L. com. tot, 4 L. com. lebend, keine Narkose.
6	37.8—41%	69 St. 30 M.	2 L. terr. reagierten nach 1 St. nicht auf Wärme, L. com. sehr schwach, nach einigen Stund. steigerte sich die Irritabil., 1 L. terr. war tot, 1 L. terr. und 1 L. com. lebten, reagierten aber sehr schwach.
7*)	59%—54%	16 St. 30 M.	Nach 1 St. vollst. Narkose, die aber nach einigen St. schwand, 2 L. terr. tot, 1 L. terr. lebte.
8	100%	8 St.	3 L. terr. und 1 L. com. lebten noch einige Studen, nach 10—15 Min. trat vollständige Narkose ein.
9	100%	20 St.	L. terr. tot, L. com. lebte noch eine kurze Zeit lang, vollst. Narkose nach 10—15 Min.

*) Die Ursache der kleineren Differenz in dem Gehalte der Atmosphäre an CO₂ zwischen dem Anfang und dem Ende in den Versuchen 3 und 7 ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß der zur Verbindung dienende Schlauch nicht ganz luftdicht schloß.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die große Widerstandsfähigkeit der Regenwürmer, da sie fähig sind, einige Tage lang in einer Atmosphäre von 30% CO_2 ohne irgendwelche Spuren von Narkose zu leben. Bei 40% CO_2 verfallen die Würmer nach mehreren Minuten in einen Zustand von Empfindungslosigkeit und reagieren nicht einmal auf ziemlich starke Wärmereize. Nach einigen Stunden erholen sie sich jedoch wieder und reagieren alsdann nicht nur auf äußere Reize, sondern bewegen sich sogar im Apparat, selbst ohne jede äußere Reizung. Doch sogar auch diese Menge von Kohlendioxyd ist für die Würmer nicht so sehr schädlich, denn nach 69-stündigem Aufenthalt im Apparat in dem besagten Gasgemenge lebten noch zwei von ihnen, wenn auch mit deutlichen Zeichen von Funktionsstörungen. In Gemengen, die über 50% CO_2 enthalten, leben die Würmer fast ebenso lange, wie in reiner Kohlensäure. Aber auch dieser Gehalt der Atmosphäre an CO_2 tötet sie nicht sofort, sondern sie können darin noch 20 und mehr Stunden leben. Der Unterschied in dem Verhalten der Würmer in den Versuchen 7, 8 und 9 besteht darin, daß im Versuch 7, bei welchem gegen 20% Sauerstoff in dem Apparat vorhanden war, die Narkose nur vorübergehend auftrat und nach einigen Stunden wieder verschwand, während bei reinem Kohlendioxyd die Narkose andauerte und die Würmer sich weder selbst bewegten noch auf äußere Reize reagierten; die Reizbarkeit trat erst nach Entfernung des Kohlendioxyds und nach Einführung des Sauerstoffs wieder auf.

Weinland ⁵¹⁾, welcher in seinen Untersuchungen über *Ascaris lumbricoides* gefunden hat, daß diese Tiere in reiner Kohlendioxyd Atmosphäre länger leben als in Wasserstoff oder Luft, erklärt diese Erscheinung durch Anpassung der Würmer an das Leben im Darm des Wirtes, wo die Kohlendioxydmengen bedeutende Höhen erreichen. Was die Regenwürmer anbelangt, so können wir auch hier auf grund der obigen Versuche eine bedeutende Anpassungsfähigkeit an die gesteigerte Menge CO_2 konstatieren.

Einfluß von Partialdruckänderungen des Sauerstoffs der Luft auf den Atmungsprozeß.

Änderungen im Partialdruck des Sauerstoffs der Luft können wir durch Verdünnung der Luft, also durch Verminderung des Barometerdruckes, oder durch Verringerung des Sauerstoffgehaltes

in einem anderen, neutralen Gase (Stickstoff oder Wasserstoff) bei normalem Druck herbeiführen.

In der physiologischen Literatur sind Arbeiten über den Einfluß verminderten Barometerdrucks nur in spärlicher Anzahl vorhanden. Mit dieser Frage befassen sich die Arbeiten von Bert⁷⁾, der in seinen diesbezüglichen Untersuchungen mit einer ganzen Reihe von Wirbeltieren die Vermutung aussprach, daß die Tiere in verdünnter Luft nicht infolge mechanischer Einflüsse einer solchen Luft erstickten, sondern nur aus Mangel an Sauerstoff.

Größeres Interesse erweckte der Einfluß des verminderten Partialdrucks des Sauerstoffs. Müller⁶⁶⁾ fand, daß die Grenze, bei der die Säugetiere nicht mehr leben können, 3% Sauerstoff in der Luft beträgt. Bei 14% bemerkt man in den Funktionen noch fast keine Störungen. Verschiedene Forschungsergebnisse über das Verhalten der Menschen unter diesen Umständen finden wir zusammengestellt in der Physiologie von Landois³⁷⁾.

Schon bei Regnault und Reiset⁶⁷⁾ finden wir Angaben, daß die Intensität des Gasaustausches in verdünnter Luft oder bei vermindertem Partialdruck des Sauerstoffes im allgemeinen in sehr weiten Grenzen (50%—6% des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre) von diesen Faktoren unabhängig ist. A. Loewy⁷³⁾ gelangte bei Untersuchung dieser Frage bei Menschen zu folgenden Resultaten: „Der respiratorische Gaswechsel ist in sehr weiten Grenzen unabhängig von der Zusammensetzung der respirierten Luft. Verdichtung derselben bis 1400 mm Hg, Vermehrung ihres Sauerstoffgehaltes bis über das Doppelte, Verdünnung der Atmosphäre oder Verminderung ihres Sauerstoffgehaltes bis zu dem Grade, daß die alveolare Sauerstoffspannung ca. 40—45 mm Hg beträgt, vermochte die Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme nicht zu ändern. Demgemäß blieb auch der respiratorische Quotient konstant“.

Die Arbeiten von Rosenthal⁴⁸⁾ stehen jedoch im Widerspruche mit allen bisherigen Resultaten. Er entging dem von seinen Vorgängern begangenen Fehler und kürzte die allzu lange Dauer der Versuche ab, durch welche immer eine Regulierung der Atmungsintensität mittels schnellerer oder langsamerer Atmungsbewegungen stattfand. Seine eigenen Versuche haben dagegen gezeigt, daß die Intensität der Sauerstoffabsorption von den Partialdruckänderungen dieses Gases abhängig ist. Er hat gleichfalls festgestellt, daß auch der Atmungsquotient keine konstante Größe ist, sondern zwischen 0.403

und 1·960 variiert. Aber schon durch neuere Angaben von Schaternikoff ⁷⁴⁾ wurden Rosenthals Behauptungen widerlegt.

Mit Rosenthals Ergebnissen stimmen die Resultate, die Thunberg ⁷⁶⁾ in seinen Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Sauerstoffpartialdrücke auf den Atmungsprozeß bei *Limax agrestis*, *Tenebrio molitor* und *Lumbricus terrestris* erhielt, überein.

Was seine Untersuchungen über den *Lumbricus* betrifft, so stimmen seine Resultate mit den meinigen nicht überein. Nach Thunberg absorbieren die Würmer bei 96% Sauerstoffgehalt den Sauerstoff energischer als in normaler Atmosphäre. Bei mir aber geht dieser Prozeß ganz umgekehrt vor; die Intensität der Atmung bei Regenwürmern wird in reiner Sauerstoffatmosphäre sogar schwächer. Diesen Widerspruch der Resultate erkläre ich durch verschiedene Bedingungen der Experimente und hauptsächlich durch ungleiche Dauer derselben. Thunbergs Experimente dauerten höchstens 3·5 Stunden, in den meinigen dagegen verweilten die Regenwürmer einige zwanzig Stunden und noch bedeutend länger in reinem Sauerstoff. Wenn wir aber die Resultate von Thunberg auf Taf. 29, 31 und 32 in Betracht ziehen, so werden wir sehen, daß sich der Unterschied in der Intensität der Atmung nur in der ersten oder zweiten halben Stunde wahrnehmen läßt, denn schon in den nächsten Stunden unterscheidet sie sich nicht von der Atmungsintensität in normaler Atmosphäre.

Ich bin geneigt zu vermuten, daß diese Steigerung der Intensität der Atmung nicht nur eine temporäre ist. Ein ähnlicher Fall wurde bei Pflanzen beobachtet in der hier schon zitierten Arbeit von Johannsen. Thunberg selbst sagt: „so wäre es möglich, daß eine Vermehrung der Sauerstoffkonzentration . . . Störungen der normalen Zelltätigkeit bewirken könnten“, aber solche Störungen können erst nach einiger Zeit vorkommen und konnten auch vielleicht die Verminderung der Atmungsintensität in meinem Versuche verursachen.

Am Schluß seiner Arbeit sagt noch Loewy: „Sinkt die alveolare Sauerstoffspannung unter ca. 40—45 mm Hg, ändert sich der Gasaustausch so wie auch sonst, wenn die Sauerstoffzufuhr gegenüber dem Verbrauch nicht ausreicht. Die Kohlensäureausscheidung steigt, die Sauerstoffaufnahme bleibt zurück, der respiratorische Quotient steigt“.

Dieselbe Erscheinung wurde noch im Jahre 1879 von Fried-

länder und Herter ⁷²⁾ bemerkt, und in letzten Zeiten von Jaquet ⁷¹⁾ und Kempner ⁷⁵⁾ bestätigt. Kempner sucht sie auf diese Weise zu erklären, daß in Organismen außer den Oxydations- noch Spaltungsprozesse stattfinden, welche bei vermindertem Partialdrucke des Sauerstoffes die Ursache der stärkeren CO_2 -Ausscheidung sind.

In dem weiteren Verlauf meiner Versuche erschien es mir interessant, zu ermitteln: ob der Einfluß der verdünnten Luft nur in der Verminderung des partiellen Drucks des Sauerstoffs besteht, oder ob dieselbe als mechanischer Faktor wirkt; auf welche Weise und in welchem Grade die Atmungsintensität von vermindertem Barometerdruck abhängt; wie sich bei diesen Änderungen der Atmungsquotient verhält.

In meinen Versuchsergebnissen habe ich auch große Analogien mit den Resultaten gefunden, die verschiedene Botaniker bei ihren Untersuchungen für viele Pflanzengruppen erhalten haben. Berts und Wielers ⁵⁸⁾ Arbeiten haben gezeigt, daß der Einfluß verdünnter Luft auf den Keim- und Wachstumsprozeß der Pflanzen in der partiellen Druckänderung des Sauerstoffs zu suchen ist. Godlewski sen. ²¹⁾, Jentys ³¹⁾, und Stich ⁵⁴⁾ haben nachgewiesen, daß die Atmungsintensität bei Pflanzen in dem Grade abnimmt, als der Partialdruck des Sauerstoffs sich vermindert; die zwei letztgenannten Forscher haben überdies gefunden, daß der Atmungsquotient bei stärkebildenden Pflanzen in einer Atmosphäre von 5% Sauerstoff bedeutend — bis über 1·00 — steigt.

Zu Versuchsobjekten wählte ich dieselben drei Gattungen von Regenwürmern, wie in den vorhergehenden Untersuchungen. Auch die Apparate blieben dieselben, nur daß ich statt des Rohres *c* ein anderes, 80 cm langes Rohr mit dem Apparat in Verbindung brachte. Die Wassersaugpumpe ermöglichte eine rasche Auspumpung der Luft aus dem Apparat bis zu einem Druck von einigen Zehnteln Millimeter.

Da es sich darum handelte, den Atmungsprozeß, auf den ein Schwächezustand der Würmer einen beeinträchtigenden Einfluß hätte ausüben können, zu erforschen, so mußte vorerst eine ganze Reihe von Untersuchungen über die Lebensfähigkeit der Regenwürmer in verdünnter Luft vorgenommen werden, um später jegliche, daraus resultierenden Fehler eliminieren zu können.

Bevor ich zu der Besprechung meiner Versuchsergebnisse übergehe, muß ich noch ein Moment hervorheben. Die von mir unter-

suchten Würmer gehören einer Familie an, und doch bestehen, wie schon aus Tab. VI ersichtlich, gewisse Unterschiede in ihren Lebensprozessen. Diese Unterschiede kommen in der verschiedenen Widerstandskraft gegen den schädigenden Einfluß verdünnter Luft zum Ausdruck, worauf ich im weiteren Verlauf meiner Abhandlung noch oft zurückkommen werde.

Bei der Zusammenstellung der Tab. VI war es meine Absicht, Anhaltspunkte betreffs der Zeitdauer zu finden, die die Würmer in verschiedenen Druckverhältnissen zu verbringen fähig sind. Da ich mich auf grund der vorhergehenden Untersuchungen über den Temperatureinfluß überzeugt habe, daß die Lebensfunktionen der Würmer in enger Beziehung zur Temperatur stehen, so mußte ich auch in den vorliegenden Untersuchungen diesen Faktor berücksichtigen.

Zu den Versuchen benutzte ich alle drei Arten von Regenwürmern. Die einzelnen Rubriken in der Tabelle sind mit diesbezüglichen, erklärenden Überschriften versehen.

(Siehe Tab. VI, Seite 593).

Aus Tab. VI ersehen wir, daß sogar sehr stark, bis zum Quecksilberdruck von 1 oder 2 mm verdünnte Luft die Würmer nicht tötet. *Lumbricus terrestris* bewegt sich noch gegen zwei Stunden lang, *Lumbr. rubellus* oder *communis* sogar noch mehrere Stunden lang; jedoch nach gewisser Zeit, die für jede der drei Gattungen und für jeden Luftdruck verschieden ist, verlieren die Tiere jede Empfindungsfähigkeit und verfallen in einen scheinotodähnlichen Zustand. Wenn ein in diesem Zustande befindlicher Wurm noch rechtzeitig in normalen Luftdruck gebracht wird, so gewinnt er nach einer halben Stunde, oft aber auch später, je nach der Dauer des Scheintodzustandes, seine Empfindungsfähigkeit wieder und kann noch eine Zeit lang leben. Diese Lebensdauer ist wieder abhängig von den Störungen, die der Wurm in den anormalen Druckverhältnissen erlitten hat. Der Augenblick, wo der Wurm noch lebte, aber seine Reizfähigkeit verloren hatte, ließ sich fast nie genau feststellen. Ich konnte keine sicheren Anhaltspunkte für den Eintritt des Scheintodes gewinnen. Die Bewegungslosigkeit bei schwachen mechanischen Reizen war durchaus kein untrügliches Zeichen hierfür; etwas verlässlicher war die Änderung der Hautfärbung, wenn die lebhaft opalisierende Färbung sich trübte, und schließlich die Ver-

TABELLE VI.
Die Lebensdauer der Regenwürmer in verdünnter Luft.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		Barometer- druck am Anfang und am Ende des Versuchs	t°	Bemerkungen
	St.	M.			
1	207	25	371.7—331	18.3°—21°	1 <i>L. terrestris</i> = 7.632 gr, tot kurz vor der Öffnung des Apparates. Es sind 39.304 ccm O geblieben.
2	91	05	318.3—264.6	18°—19.6°	Einige Würmer <i>L. rubellus</i> = 4.262 gr, alle lebten. Es sind nur 3.13 ccm Sauerstoff geblieben.
3	94	40	287.5—253.9	18.3°—21.5°	1 W. <i>L. terr.</i> = 5.204 gr lebte. Es sind 9.85 ccm O geblieben.
4	50	—	279.8—266.7	18°—19.6°	2 W. <i>L. terr.</i> = 11.321 gr lebten. Es sind 44.057 ccm O geblieben.
5	40	20	189	20.6°	2 W. <i>L. terr.</i> = 2.245 gr. Nach 16 St. 20 M. lebte der kleinere nicht mehr. Nach der Öffnung des Apparates lebte auch der andere nicht mehr.
6	41	—	172.1—139.1	17.3°—19.6°	10 W. <i>L. rubellus</i> lebten. Es ist 1.096 ccm O geblieben.
7	50	55	89.1—74.7	18°—19.6°	16 W. <i>L. rubell.</i> Nur zwei lebten nicht mehr. Es sind 3.014 ccm O geblieben.
8	7	05	28.5°	21°—22.6°	2 W. <i>L. terr.</i> = 12.390 gr. Sie reagierten selbst auf starke Reize nicht. Es waren keine Spuren von Beschädigungen bemerkbar.
9	19	—	28	20.2°	4 W. <i>L. communis</i> und 1 W. <i>L. rubell.</i> Zwei lebten noch.
10	9	35	21.4—20.4	18.8°—18.5°	2 W. <i>L. terr.</i> = 5.774 gr. Beide lebten.
11	10	25	15.5—14.3	18.1°—18.8°	6 W. <i>L. communis</i> = 4.961 gr. Alle lebten.
12	16	30	14.8—13.4	17.6°—18°	8 W. <i>L. comm.</i> = 4.528 gr. Alle lebten.
13	3	45	2	19.2°	1 W. <i>L. terr.</i> = 4.691 gr. Reagierte sehr schwach, obgleich er viele Beschädigungen der Haut und Exkavationen zeigte.
14	3	30	1.3	21.2°	2 W. <i>L. terr.</i> = 9.042 gr. Beide reagierten sehr schwach. Viele starke Beschädigungen der Haut und Exkavationen waren sichtbar.
15	16	20	1.3	19.4°	20 W. <i>L. rubell.</i> Die Mehrzahl lebte.
16	15	55	1.1	17.2°—19.6°	16 W. <i>L. rubell.</i> 10 Würmer lebten noch.
17	7	40	3.7	6°	1 W. <i>L. terr.</i> = 2.732 gr. Lebte noch lange und ohne sichtbare Spuren der Beschädigung.
18	43	10	0.5	6.4°—7.25°	5 W. <i>L. rubellus</i> ; zwei Würmer lebten noch, starben jedoch bald nach Öffnung des Apparates.

langsamung des Blutumlaufs in dem Rückengefäß; doch alle diese Anzeichen waren nicht sicher genug. Ich bediente mich eines anderen Mittels; ich erwärmte gelinde den Apparat an der Stelle, wo der Wurm lag, und da diese Tiere gegen thermische Reize sehr empfindlich sind, so reagierten sie schon bei sehr geringer Temperaturerhöhung (ca 30°) mit einer Kontraktion des ganzen Körpers, sofern sie noch kräftig genug waren, oder mit einer lokalen Kontraktion bei bedeutender Schwäche. Doch dieses Mittel war nicht immer anwendbar, z. B. wenn der Wurm nicht in der Nähe der Gefäßwände, sondern in der Mitte des Apparats lag, und ich fürchten mußte, daß der Apparat bei stärkerer Erhitzung springen könnte.

Meiner Meinung nach können wir zur Erklärung dieses Phänomens des Scheintodes Pflügers⁴⁵⁾ Deutung einer analogen Erscheinung heranziehen, welcher Gelegenheit hatte, einen Frosch zu beobachten, der nach längerem Aufenthalt in sauerstoffloser Atmosphäre seine Irritabilität vollständig verloren hatte und bei dem einzelne Muskeln ohne Anteilnahme des Nervensystems dennoch einer Kontraktion fähig waren. Diese Tatsache diente ihm zur Aufstellung der Behauptung, daß diese Erscheinung auf einer Lähmung des Nervensystems durch Sauerstoffmangel beruht. Pflügers Behauptung wird noch durch die Untersuchungen Baglionis⁵⁾ gestützt, welcher gezeigt hat, daß das Nervensystem fast bei allen Tiergruppen zur Erhaltung seiner funktionellen Leistungsfähigkeit bedeutend mehr Sauerstoff nötig hat als alle anderen Gewebe des Organismus. Die Erscheinung des Scheintodes und deren Abhängigkeit von der Temperatur bemerkte auch Aubert⁴⁾ beim Frosch. Er erklärt sich diese Tatsache durch den Aufbrauch der aufgespeicherten Sauerstoffmengen, die stets im Organismus vorrätig sind und den Tieren gestatten, sich auch ohne äußere Sauerstoffzufuhr eine Zeit lang zu behelfen.

Bis zu einer gewissen Grenze der Verdünnung zeigt der makroskopische Befund der infolge verdünnter Luft eingegangenen Würmer keine charakteristischen Merkmale. Erst unter 20 mm Quecksilberdruck beginnt auf dem Körper der Würmer noch vor dem Tode starke lokale Hyperämie und Exkavationen aufzutreten, die Gefäße dehnen sich stark aus, bis sie schließlich wahrscheinlich platzen und dunkelblaue Flecke an gewissen Körperstellen sichtbar werden. Außerdem erscheinen stets gleichfalls lokale Bläschen, die nach und nach platzen; an diesen Stellen sieht man alsdann die

inneren Organe stark beschädigt. Der ganze Körper erscheint stark aufgebläht, die Hauthüllen werden äußerst dünn und vollständig durchsichtig. Daß der Grund dieser übermäßigen Aufblähung und der ganzen Reihe der beschriebenen Symptome in der Ausscheidung von Gasen im Inneren des Körpers zu suchen ist, davon zeugt die Tatsache, die man an dem beschädigten Wurm bei ziemlich raschem Einleiten der Luft in den Apparat beobachten kann. Der aufgeblähte Wurm wird dann vollständig platt und erst nach Verlauf von einigen Minuten erlangt er seine ursprüngliche zylindrische Form wieder. Es muß noch bemerkt werden, daß die geschilderten Symptome zuerst in dem vorderen Körperteil des Wurmes, unmittelbar vor dem Sattel (clitellum) auftreten. Obgleich alle diese Erscheinungen, die dem Tode oder Scheintode der Regenwürmer während ihres Aufenthaltes in sehr verdünnter Luft vorausgehen, auf rein physikalischen Charakter der Störungen hinzudeuten scheinen, so zeugt dennoch die strikte Abhängigkeit dieser Erscheinungen von der Temperatur unzweideutig davon, daß auch chemisch-biologische Prozesse einen sehr nachdrücklichen Einfluß auf das Zustandekommen dieser Phänomene ausüben.

Wenn wir die Zeiten miteinander vergleichen, nach welchen Todessymptome bei verschiedenen Temperaturen eintreten, so erhalten wir folgende Ziffern.

TABELLE VII

t°	Lebensdauer	Druck im Apparat in mm	Θ_{10}	
17.2°—19.6°	15 St. 55 M.	1.2	2.7	Lumbricus rubellus
6.4°—7.25°	43 St. 10 M.	0.5		
19.2°	3 St. 30 M.	1.6	2.18	Lumbricus terrestris
6°	7 St. 40 M.	3.7		

Auf grund dieser Tabelle können wir mit Recht behaupten, daß das Abhängigkeitsverhältnis des Einflusses verdünnter Luft auf den Organismus von der Temperatur genau dasselbe ist, wie es sich

in chemischen Reaktionen kundgibt, d. h. daß es dasselbe Verhältnis ist, wie es in van't Hoff's Gesetz zum Ausdruck kommt.

Zwecks Entscheidung der Frage des Einflusses verdünnter Luft auf die Atmungsintensität muß festgestellt werden, ob hier nur der verminderte Partialdruck des Sauerstoffs, wie Bert behauptet, tätig ist, oder ob die verdünnte Luft als mechanischer Faktor wirkt.

Die zur Entscheidung dieser Frage nötigen Versuche wurden auf folgende Weise durchgeführt. Zuerst untersuchte ich den Atmungsprozeß in verdünnter, atmosphärischer Luft, alsdann in Gasgemischen aus Wasserstoff und Sauerstoff, in denen der Prozentgehalt an Sauerstoff beständig derart vermindert wurde, daß der Partialdruck des Sauerstoffs der künstlichen Atmosphären dem Partialdruck desselben in verdünnter atmosphärischer Luft entsprach. Fernerhin wurde noch eine ganze Reihe folgender Versuche angestellt: ich füllte den Apparat mit Sauerstoff, den ich nachher allmählich auspumpte und verdünnte. Aus diesen Versuchen wollte ich entnehmen, bis zu welchen unteren Grenzen die Atmungsintensität vom Barometerdruck unabhängig ist und einzig und allein vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängt.

I. Serie.

Diese Serie umfaßt die Versuche über die Atmungsintensität in verdünnter Luft. Die Ergebnisse derselben habe ich in den Tabel. VIII, VIII a, IX und X zusammengestellt*). Aus den Ziffern der Tabelle VIII habe ich die Kurve Fig. 11, aus denen der Tabelle X die Kurve Fig. 12 hergeleitet. Da ich bereits auf grund der Angaben der Tabelle VI wußte, wie lange die Würmer verschiedenen Druck auszuhalten imstande sind, so setzte ich jeden Versuch nur so lange fort, als der Wurm noch keine Anzeichen von Störungen aufwies. Bei der Zusammenstellung der Tabellen berücksichtigte ich also die Versuchsdauer, die Temperatur, die am Beginn und am Ende des Versuchs notiert wurde; die Einheit der Atmungsintensität, die unverändert blieb, wie es sich bereits aus den Tabellen I und II ergibt; endlich auch den Quotienten, d. h. das Verhältnis der Einheit der Kohlendioxydausscheidung zu der Einheit der Sauerstoffabsorption. Die Ziffern, aus denen ich die Kurven hergeleitet habe, sind teils Durch-

*) Tabel. VIII und VIII a beziehen sich auf *Lumbricus terrestris*, IX auf *Lumbr. rubellus* und X auf *Lumbr. communis*.

schnittszahlen aus mehreren Versuchen, teils direkt den Tabellen entnommen. Die ersten Punkte der Kurven, d. h. diejenigen Zahlen, die sich auf die Atmungsintensität in Druckverhältnissen über 730 mm beziehen, sind Versuchen über den Atmungsprozeß in normalen Verhältnissen entnommen.

(Siehe Tabellen VIII, VIII a, IX und X Seite 598—599).

Tabl. VIII und X und die daraus hergeleiteten Kurven Fig. 11 und 12*) zeigen, daß die Verminderung der Atmungsintensität bei

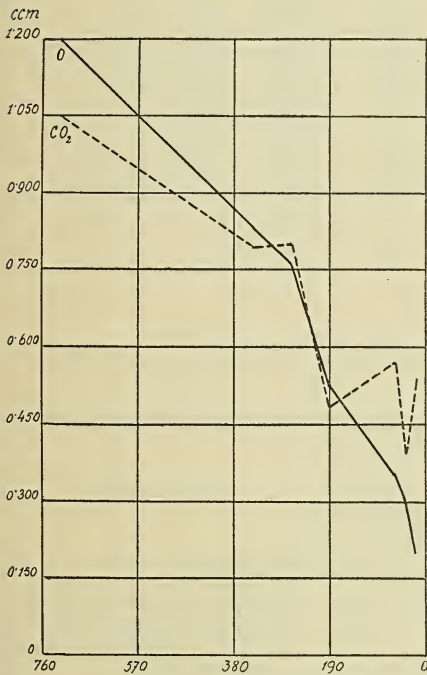


Fig. 11.

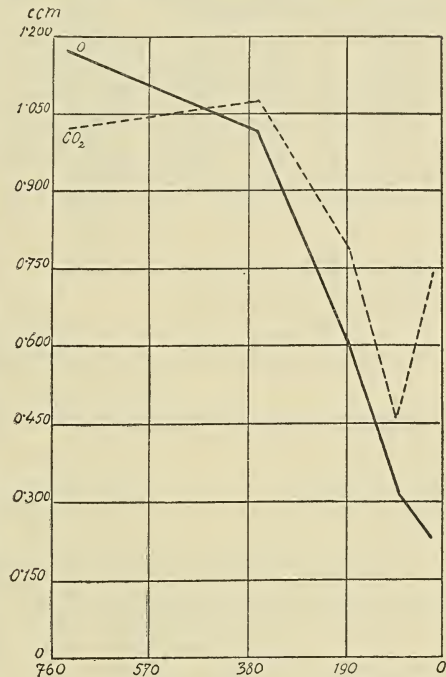


Fig. 12.

Lumbricus terrestris und *commun.*, und zwar sowohl was die Sauerstoffabsorption, als auch was die Kohlendioxydausscheidung anbelangt, der Luftverdünnung direkt proportional ist. Doch die Verminderung der Intensität beider Atmungsphasen ist nicht gleichwertig: die CO₂-Ausscheidung vermindert sich in schwächerem

*) Tabelle VIII und Kurve (Fig. 11) beziehen sich auf *Lumbr. terrestris*; Tabelle X und Kurve (Fig. 12) auf *Lumbr. communis*.

TABELLE VIII.

Die Atmungsintensität bei *Lumbricus terrestris* in verdünnter Luft.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t°	Druck in dem Apparat in mm	O-Absorp- tion	CO ₂ -Aus- scheidung	Quo- tient CO ₂ / _o	Bemerkungen
	St.	M.			auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stund. in cem.			
1	23	—	21 ⁰ — 20 ⁰	343 — 327·6	0·756	0·725	0·961	2W.=8·638gr
2	23	45	20·4 ⁰ — 19 4 ⁰	205 2 — 194·7	0·494	0·428	0·866	" "
3	23	—	19·6 ⁰	125·8 — 119	0·355	0·408	1·149	" "
4	5	—	19·6 ⁰ — 19·9 ⁰	45	—	0·447	—	" "
5	1	45	20·3 ⁰	1·3	—	0·355	—	" "
6	25	—	19 6 ⁰ — 20 ⁰	343 — 327·1	1·074	0·866	0·806	2W.=6·702gr
7	24	—	19·6 ⁰ — 19·4 ⁰	196·5 — 188	0·551	0·555	1·007	" "
8	18	45	20·1 ⁰ — 18·8 ⁰	126 — 123·1	0·186	0·439	2·360	" "
9	22	15	19·4 ⁰ — 19 ⁰	75·7 — 70·6	0·354	0·570	1·610	" "
10	2	15	21·2 ⁰ — 20·8 ⁰	0·76	—	1·106	—	" "
11	21	50	19 ⁰ — 19·1 ⁰	48·1 — 44·5	0·303	0·343	1·132	2W.=5·774gr
12	9	35	18·8 ⁰ — 18 5 ⁰	21·4 — 20·4	0·204	0·544	2·666	" "
13	2	—	19 ⁰	2·2	—	0·775	—	2W.=3·466gr

TABELLE VIII a.

Die Intensität der O-Absorption bei *Lumbricus terrestris*, der durch einige Tage in verdünnter Luft verweilte.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer	t°	Druck in dem Apparat in mm	O-Absorption auf 1 gr Körper- gewicht in 24 St. in cem	Bemerkungen
1	1 Tag	20 ⁰ — 19·6 ⁰	371·7	1·105	1 L. terrestris=7·632 gr, ging am 8. Tage 4—6 St. vor der Öffnung des Appa- rates zugrunde.
	2 "	19·6 ⁰ — 20·3 ⁰	—	0·811	
	3 "	20·3 ⁰ — 21 ⁰	—	0·889	
	4 "	21 ⁰ — 20·6 ⁰	—	1·012	
	5 "	20·6 ⁰ — 18·9 ⁰	—	0·748	
	6 "	18·9 ⁰ — 21·5 ⁰	—	0·748	
	7 "	20·5 ⁰	—	0·462	
	8 "	21·5 ⁰ — 19·7 ⁰	331	0·462	
2	1 Tag	20·6 ⁰ — 18·9 ⁰	287·5	0·811	1 W. l. terrestris=5·204 gr, lebte.
	2 "	18·9 ⁰ — 21·5 ⁰	—	1·009	
	3 "	21·5 ⁰ — 18·3 ⁰	—	0·502	
	4 "	18·3 ⁰ — 19·7 ⁰	253·9	0·584	
3	1 Tag	18·9 ⁰ — 18 ⁰	279·8	0·943	2 W. L. terrestris=11·321gr. Beide lebten.
	2 "	18 ⁰ — 18·4 ⁰	266·7	0·745	

TABELLE IX.

Die Intensität der O-Absorption bei *Lumbricus rubellus*, der durch einige Tage in verdünnter Luft verweilte.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer	t°	Druck in dem Apparat in mm	O-Absorption auf 1 gr Körper- gewicht in 24 St. in ccm	Bemerkungen
1	1 Tag	20·2 ⁰ —18 4 ⁰	719·48	2·280	Einige Würmer=4·452 gr
	2 "	18 4 ⁰ —18 4 ⁰	689·3	2·273	" " "
2	1 Tag	19 2 ⁰ —19 6 ⁰	722·2	2·550	
3	1 Tag	17 9 ⁰ —17 4 ⁰	318·3	1·486	Einige Würmer=4·262 gr
	2 "	17 4 ⁰ —17 2 ⁰	—	1·565	" " "
	3 "	17 2 ⁰ —18 8 ⁰	—	1·464	" " "
	4 "	18 8 ⁰ —19 ⁰	—	1·663	" " "
	5 "	19 ⁰ —18 ⁰	264·8	1·453	" " "
4	1 Tag	19 6 ⁰ —18 6 ⁰	172·1	1·461	6 W. = 5·955 gr
	2 "	18 6 ⁰ —19 3 ⁰	—	1·398	" "
	3 "	19 3 ⁰ —17 4 ⁰	139·1	1 213	" "
5	1 Tag	19 6 ⁰ —18 8 ⁰	89·1	1·217	16 W. = 5 006 gr. Nach der Öffnung des Appara- tes lebten zwei von ihnen nicht mehr.
	2 "	18 8 ⁰ —18 ⁰	74·7	2·120	

TABELLE X.

Die Atmungsintensität bei *Lumbricus communis* in verdünnter Luft.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t°	Druck in dem Apparat in mm	O-Absorp- tion	CO ₂ -Aus- scheidung	Quo- tient CO ₂ /O	Bemerkungen
	St.	M.			auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stund. in ccm			
1	24	10	17 5 ⁰ —17 6 ⁰	364·6—353 5	0·984	1·045	1·062	8W.=5·073 gr
2	25	20	17 8 ⁰ —18 6 ⁰	189·8—182·8	0·638	0 799	1 252	" "
3	24	15	17 8 ⁰ —18 2 ⁰	351·6—341·7	1·076	1·102	1·024	8W.=4·528 gr
4	16	30	17 6 ⁰ —18 ⁰	14·8—13·4	0·217	0·800	3 686	" "
5	25	40	18 ⁰ —18 6 ⁰	185 —180 5	0·583	0 779	1·336	7W.=4·899 gr
6	25	25	17 5 ⁰ —18 ⁰	87 6—83·8	0 494	0 431	0 872	" "
7	25	10	16 6 ⁰ —16 7 ⁰	89 6—87	0·214	0 414	1 934	8W.=5·250 gr
8	24	50	17 6 ⁰ —18 ⁰	89 5—85 1	0 334	0 488	1 461	9W.=6·235 gr
9	25	35	16 6 ⁰ —16 8 ⁰	87 4—85 7	0 220	0 496	2 254	7W.=5·071 gr
10	10	25	18 1 ⁰ —18 8 ⁰	15 5—14 3	0 266	0 691	2 597	6W.=4 961 gr

Grade als die Sauerstoffabsorption, so daß schon beim halben Barometerdruck der Quotient steigt und den Wert 1 überschreitet, um bei sehr geringem Druck die Werte 2 und sogar 3 zu erreichen. Charakteristisch ist dabei der Umstand, daß die CO_2 -Ausscheidung nur bis zu einer gewissen Grenze mit der Verminderung der Sauerstoffabsorption gleichmäßig abnimmt; bei einer Druckreduktion auf ca. 100 mm und unterhalb dieser Grenze hört die Verminderung der CO_2 -Abgabe auf, ja sie steigt sogar und erreicht die Höhe, die sie bei normalem Barometerdruck einnimmt.

In den Tabellen VIII a und IX habe ich die Intensität der Sauerstoffabsorption bei ein und demselben Wurm in dem Zeitraum von einigen Tagen zusammengestellt, wobei der Apparat die ganze Zeit über nicht auseinandergenommen wurde. Aus dieser Zusammenstellung können wir Schlüsse ziehen auf die Schwankungen in der Intensität der Sauerstoffaufnahme seitens eines einzigen Individuums, was uns wiederum einiges Licht auf die Angaben der Tabellen VIII und X werfen kann. Tab. IX enthält die Versuchsergebnisse über *Lumbricus rubellus*. Da mir eine verhältnismäßig geringe Anzahl dieser Würmer zur Verfügung stand, so konnte ich keine vergleichenden Parallelversuche über das Verhalten dieser und der übrigen Gattungen von Würmern anstellen. Doch können wir bereits aus den Angaben der Tab. IX und durch Vergleich derselben mit den Angaben der Tab. I und II den Schluß ziehen, daß die Atmungsintensität dieser Gattung etwas größer ist als die der zwei anderen Gattungen von Regenwürmern. Das Verhalten von *Lumbricus rubellus* in verdünnter Luft und seine Widerstandsfähigkeit gegen äußerst geringen Barometerdruck sind dem Verhalten und der Widerstandsfähigkeit von *Lumbricus communis* ganz analog.

II. Serie.

Die Versuche mit verschiedenen Gasgemischen habe ich in derselben Art angestellt, wie die bereits geschilderten Versuche über den Atmungsprozeß in normaler Luft, nur mit dem Unterschied, daß ich den Apparat mit dem entsprechenden Gasgemisch füllte, das ich mir vorher im Gasometer zusammengestellt und analysiert hatte. Die Gemische bestanden aus Sauerstoff und Wasserstoff. Der erstere wurde in einer Retorte aus $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2$ dargestellt und zwecks Reinigung durch mit KOH und Wasser gefüllte Waschflaschen geleitet. Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat aus Zink

und Schwefelsäure entwickelt und gleichfalls in Waschflaschen mit KOH, KMnO_4 und Wasser gereinigt. Die so hergestellten Gase leitete ich in entsprechenden Mengenverhältnissen in einen Gasometer ein und wartete sodann mehrere Stunden lang, bis sie gehörig miteinander vermischt waren. Vor dem Versuch entnahm ich dem Gasometer eine Probe zur Analyse. Der Sauerstoff wurde mittels einer alkalischen Pyrogallussäurelösung in einem Eudiometerrohr über Quecksilber vollständig gebunden und auf diese Weise der jeweilige Sauerstoffgehalt des bereiteten Gasgemenges bestimmt.

Sowohl bei dieser Versuchsserie als auch bei den Versuchen in verdünnter Luft war ich stets bestrebt, die Temperatur an der Umgebung der Apparate möglichst konstant zu erhalten. Trotz aller Sorgfalt betrugen jedoch die Temperaturunterschiede bis 3 Grad, was wohl einen gewissen Einfluß auf die Versuchsergebnisse ausüben konnte.

(Siehe Tabellen XI, XII, XIII u. XIII a Seite 602—605).

Die Tab. XI und XII, sowie die Kurven Fig. 13 und Fig. 14 geben uns Aufschluß über die Ergebnisse der Versuche. Tab. XI und Kurve Fig. 13 beziehen sich auf *Lumbricus communis*, Tab. XII und Kurve Fig. 14 auf *Lumbricus terrestris*. Sowohl die Tabellen wie auch die Kurven sind nach denselben Gesichtspunkten zusammengestellt, wie in Serie I des vorliegenden Abschnitts. In den Tabellen sind außer dem Prozentgehalt des Sauerstoffs in den Gasgemengen noch die dem Partialdruck des Sauerstoffs entsprechenden Werte für den Barometerdruck des gegebenen Gasgemisches angegeben.

Wenn wir diese Daten mit denen der Versuche in verdünnter Luft vergleichen, so bemerken wir nicht nur eine strikte Analogie in dem Charakter der Kurven, sondern in sehr vielen Fällen sogar eine Übereinstimmung der Atmungsintensität in verdünnter Luft mit jener in der künstlichen Atmosphäre von normalem Barometerstand, wenn auch der Partialdruck des Sauerstoffs geringer war.

Nur ein Unterschied zwischen den Ergebnissen der Versuche in verdünnter Luft und denen in künstlichen Gasgemengen springt in die Augen, nämlich der größere Quotient bei den letzteren. Diese Vergrößerung ist eine Folge der intensiveren Ausscheidung von Kohlendioxyd im Vergleich mit demselben Prozeß in verdünnter Luft. In der Sauerstoffabsorption tritt dagegen dieselbe Änderung

TABELLE XI.

Die Atmungsintensität bei *Lambricus communis* in Gasgemischen bei vermindertem Partialdrucke des Sauerstoffs.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t°	% Verhält- nis des Sauerstoffs in dem Apparate	Entsprechender Barometerdruck in dem Apparate in mm	O-Absorp- tion	CO ₂ -Aus- scheidung	Quotient CO ₂ / _o	Bemerkungen
	St.	M.				auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stund. in cem			
1	27	20	18° — 17·4°	20%	730	0·868	0·878	1·011	5 W. = 4·865 gr
2	41	15	17·3° — 18°	10%	365	0·892	0·967	1·084	" "
3	25	50	18° — 17·8°	4·7%	180	0·582	0·715	1·228	" "
4	26	55	18·2° — 17·6°	2·5%	92	0·379	0·434	1·147	" "
5	15	—	17° — 16·8°	0%	0	—	0·435	—	" "
6	6	30	17°	0%	0	—	0·639	—	" "
7	27	20	18° — 17·4°	20%	730	1·345	1·338	0·994	6 W. = 3·890 gr
8	41	45	17·2° — 18°	10%	365	1·209	1·314	1·086	" "
9	25	15	18·2° — 17·8°	4·7%	180	—	0·999	—	" "
10	23	15	18·2° — 17·7°	2·5%	92	—	0·746	—	" "
11	11	30	17·4°	0%	0	—	0·974	—	" "
12	8	35	17·4°	0%	0	—	0·876	—	" "

TABELLE XII.

Die Atmungsintensität bei *Lumbricus terrestris* in Gasgemischen bei vermindertem Partialdrucke des Sauerstoffes.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t°	Sauerstoff- gehalt in dem Apparate	Entsprechender Barometerdruck in mm	O-Absorp- tion	CO ₂ -Aus- scheidung	Quotient CO ₂ /O	Bemerkungen
	St.	M.				auf 1 gr Körpergewicht in 2½ Stand. in cem			
1	29	35	15·2°—15·7°	10%	365	1·041	0·807	0·775	1 W. = 3·596 gr
2	24	10	16°—16·2°	5%	182	0·407	0·691	1·697	" "
3	24	55	16·4°—15·6°	2½%	91	0·280	0·787	2·810	" "
4	4	—	16·5°—15·4°	0%	0	—	1·461	—	" "
5	29	10	15·2°—15·7°	10%	365	0·778	0·740	0·951	2 W. = 4·102 gr
6	24	45	16°—16·2°	5%	182	0·413	0·731	1·769	" "
7	25	20	16·4°—15·6°	2½%	91	0·333	0·567	1·702	" "
8	4	—	16°	0%	0	—	0·877	—	" "

TABELLE XIII.

Die Lebensdauer der Regenwürmer in dem Wasserstoffgase.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t°	B e m e r k u n g e n
	St.	M.		
1	6	53	18 ⁰	2 Würmer. <i>Lumbr. terrestris</i> = 7·142 gr. Tot.
2	5	54	18 ⁰	4 W. <i>L. terr.</i> Sie wogen: 2·355 gr, 1·140 gr, 0·697 gr und 0·123 gr. Nach 3 St. 24 Min. reagierten die 3 kleineren nicht mehr. Nach der Öffnung des Apparates lebte einer noch immer.
3	6	—	18 ⁰	3 W. <i>L. terr.</i> von verschied. Größe im Gesamtgewicht von 3·949 gr. Nach 2 St. reagierte der kleinste nicht mehr; nach 4 St. 15 M. hörte der zweite, nach der Öffnung des Apparates auch der dritte auf zu reagieren.
4	28	15	3 ⁰	3 W. <i>L. terr.</i> Sie wogen 2·735 gr, 1·412 gr und 0·310 gr. Nach 7 St. 15 M. lebten noch alle, nach 17 St. 15 M. war der dritte tot, nach 18 St. 45 M. hörte auch der zweite auf zu reagieren; nach 25 St. 15 M. lebte der dritte; nach 28 St. 15 M. reagierte er auch nicht mehr.
5	38	30	19 ⁰	5 W. <i>L. rubellus</i> . Nach 24 St. 30 M. lebten zwei Würmer nicht mehr. Nach 35 St. 30 M. lebte einer noch.
6	93	—	3 ⁰ —5 ⁰	26 W. <i>L. rubellus</i> . Nach der Öffnung des Apparates lebten 5 Würmer nicht mehr.
7	42	50	18 ⁰	3 W. <i>L. communis</i> . Sie wogen 1·254 gr, 0·529 gr u. 0·364 gr. Nach 14 St. 30 M. lebten noch alle, nach 16 St. 50 M. reagierte der dritte nicht mehr, nach 22 St. 30 M. lebten die beiden ersten noch; nach 38 St. 30 M. reagierte der erste nicht mehr; nach 42 St. 50 M. reagierte auch der zweite nicht mehr.
8	38	—	18 ⁰	3 W. <i>L. communis</i> , im Gesamtgewicht von 2·695 gr. Nach 16 St. 30 M. lebten alle, nach 17 St. 15 M. reagierte der kleinste nicht mehr, nach 24 St. lebten die beiden übriggebliebenen noch; nach 38 St. lebten auch diese nicht mehr.

TABELLE XIII a.

Die Lebensdauer der Regenwürmer in verdünntem Wasserstoffgase.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t°	Druck in dem Apparate in mm	Bemerkungen
	St.	M.			
1	2	10	19·6 ⁰	254·1	<i>L. terrestris</i> = 4·123 gr. Nach der Öffnung des Apparates lebte der Wurm nicht mehr. Vor dem Verlöten des Apparates verweilte er 1 Stunde hindurch im Wasserstoffgase.
2	6	35	18·5 ⁰	256·7	6 W. <i>Lumbr. rubellus</i> . Eine halbe Stunde hindurch wurde vor dem Verlöten des Apparates Wasserstoff durchgeleitet. Nach der Öffnung bewegte sich nur einer noch.
3	8	30	17·8 ⁰ —19·1 ⁰	254·1	4 W. <i>L. rubellus</i> . Durch den Apparat wurde vor dem Schließen desselben Wasserstoffgas 20 M. lang durchgeleitet. Nach Beendigung des Experiments lebten zwei nicht mehr.
4	9	40	16·9 ⁰ —19·7 ⁰	259	5 W. <i>L. rubellus</i> . 3 Würmer lebten bis zum Schluß des Versuches noch. Wasserstoffgas wurde 45 M. lang durchgeleitet.
5	8	40	18·6 ⁰	129·9	5 W. <i>L. rubellus</i> . Nach Beendigung des Experiments lebten zwei Würmer noch. Wasserstoff wurde 30 M. lang durchgeleitet.
6	20	15	15·8 ⁰ —17·3 ⁰	1·4	6 W. <i>L. rubellus</i> . Am Schlusse lebten noch 4 Würmer. Wasserstoff wurde 30 M. lang durchgeleitet.

ein wie in den Versuchen mit vermindertem Barometerdruck. Wir sehen gleichfalls dasselbe Steigen der Kurve für Kohlendioxyd bei

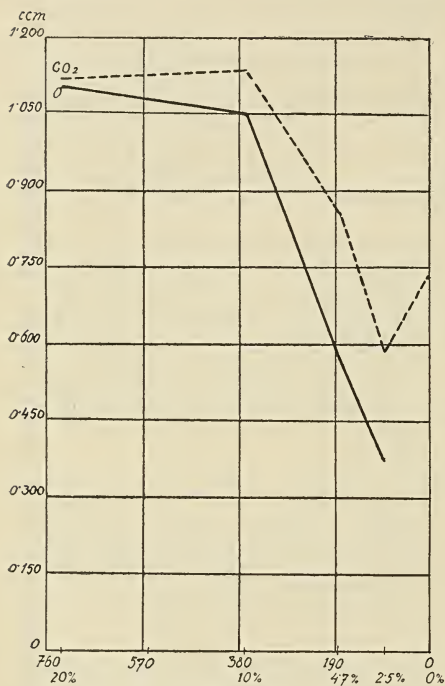


Fig. 13.

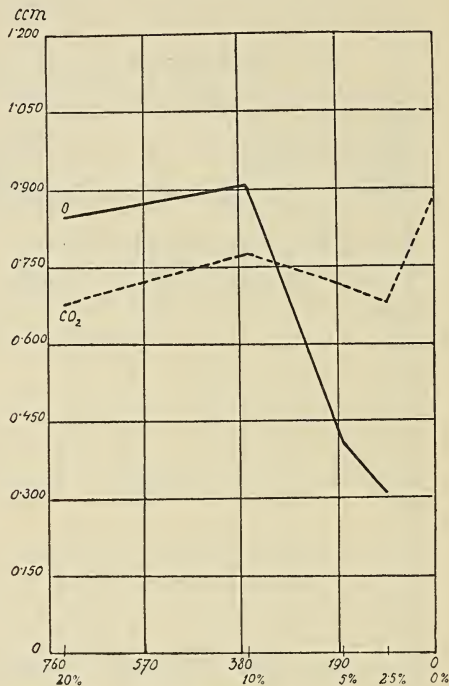


Fig. 14.

einem Partialdruck des Sauerstoffs, der einem Atmosphärendruck von ungefähr 100 mm Quecksilbersäule entspricht.

III Serie.

Um jedoch die möglichst niedrigsten Grenzen des Barometerdrucks zu bestimmen, bei denen noch diese Abhängigkeit der Atmungsintensität von dem Partialdruck des Sauerstoffs bestehen bleibt, habe ich noch eine Reihe weiterer Versuche durchgeführt. Da auf grund der I und II Versuchsserie die Abhängigkeit der Atmungsintensität von verdünnter Luft und vom Partialdruck des Sauerstoffs bereits bekannt war, so wollte ich mich in den vorliegenden Versuchen durch gleichzeitige Verminderung sowohl des Barometer- als auch des Partialdrucks des Sauerstoffs überzeugen, ob die Atmungsintensität bei gleichzeitiger Wirksamkeit beider Faktoren nur von einem derselben oder teilweise von beiden abhängen wird.

Zu diesem Zweck füllte ich den Apparat mit Sauerstoff, verband ihn schnell mit einer Saugpumpe und verdünnte den Sauerstoff bis zu den verlangten Druckhöhen. Die Resultate dieser Ver-

(Siehe Tabellen XIV, XIV a u. XV Seite 608—610).

suchsreihe zeigt Tab. XIV und Kurve Fig. 15. Die Versuche wurden nur mit *Lumbricus terrestris* durchgeführt. Tab. XIV, XIV a und XV sind in ähnlicher Weise, wie die vorhergehenden zusammengestellt, enthalten jedoch neben den Angaben über den Sauerstoffpartialdruck noch Ziffern, welche den entsprechenden Barometerdruck angeben.

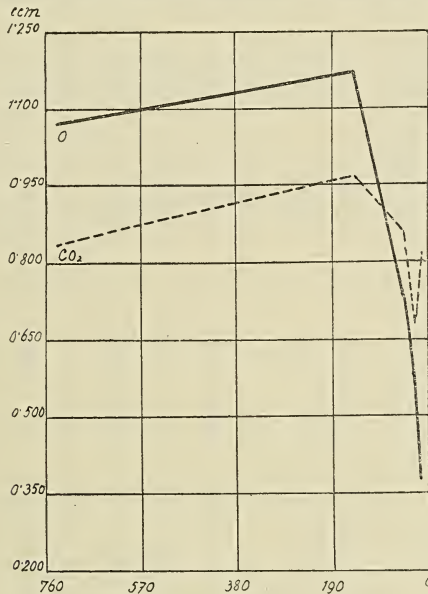


Fig. 15.

Auch Kurve Fig. 15 ist ähnlich wie die früheren hergeleitet. Die Daten bei einem Druck von 730 mm sind als Durchschnittszahlen der Tab. XV entnommen.

Tab. XIV a gibt uns ein Bild der Schwankungen im Atmungsprozeß eines Individuums während seines mehrtägigen Aufenthalts im Apparat. Einige so starke Schwankungen wie am 6. Tage im ersten Versuch werden wohl einem Fehler in der Berechnung zuzuschreiben sein, zumal sonst absolut keine Anhaltspunkte vorliegen, um diesen Riesensprung zu erklären. Dasselbe läßt sich wohl von dem Versuch 10, Tab. XIV sagen. Die durch nichts begründete

TABELLE XIV.

Die Atmungsintensität bei *Lumbricus terrestris* in reinem Sauerstoff jedoch bei verschiedenem Drucke.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t°	Druck in dem Apparate in mm	Barometerdruck, entsprechend dem Partialdrucke des Sauerstoffes in dem Apparate	O-Absorp- tion	CO ₂ -Aus- scheidung	Quotient CO ₂ /O	Bemerkungen
	St.	M.				auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stund. in cem	auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stund. in cem		
1	69	50	20·2°—21·1°	162·4—128·4	812 — 642	1·315	1 130	0·859	1 W. = 3 886 gr
2	70	15	20·2°—21·1°	161·9—143·6	809 — 718	1·027	0·798	0·777	2 W. = 4·086 gr
3*)	142	35	17·2°—19·4°	132·4—76·4	652 — 382	1·236	1·249	1·010	1 W. = 3 377 gr
4	21	30	18·8°—18·4°	49·9—43·2	249·5—216	0·929	0·971	1·045	2 W. = 3·435 gr
5	26	10	18·8°	59·4—54·3	297 — 271·5	0·893	0·856	0·958	2 W. = 3·466 gr
6	33	40	19° — 17·3°	49·1—45·7	245·5—228·5	0·384	0·742	1·932	1 W. = 3·687 gr
7	18	25	18·4°—18°	26·5—23·4	132·5—117	0·481	0·676	1·405	"
8	17	—	18·4°—18°	29·8—27·1	149 — 135·5	0·686	0·693	1·010	3 W. = 3·462 gr
9	22	42	14·7°	13 6—12	68 — 60	0·367	0·829	2·258	1 W. = 3·067 gr
10	22	15	14·7°	15·8—15·4	79 — 77	0·070	0·819	11·700	1 W. = 3·125 gr

*) Nach der Öffnung des Apparates reagierte der Wurm nicht.

TABELLE XIV a

Die Intensität der O-Absorption bei Lumbricus terrestris, der durch einige Tage in dem Apparate bei verschiedenen Partialdrucke des Sauerstoffes und verschiedenem Barometerdrucke verweilte.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer	t°	Druck im Apparate in mm	Entsprechender Barometerdruck in mm	O-Absorption auf 1 gr Körper- gewicht in $2\frac{1}{4}$ St. in cem	B e m e r k u n g e n
1	1 Tag	18°8'—18°3'	132.4	662	0.966	1 W. L. terrestris = 3.377 gr
	2 "	18°3'	—	—	1.044	
	3 "	18°3'—17°8'	—	—	1.101	
	4 "	17°8'—18°2'	—	—	0.938	
	5 "	18°2'—17°3'	—	—	0.994	
	6 "	17°3'—18°1'	76.4	382	2.039	
2	1 Tag	20°2'—19°3'	162.4	812	1.309	1 W. L. terrestris = 3.886 gr
	2 "	19°3'—20°3'	—	—	1.407	
	3 "	20°3'—21°1'	128.4	642	1.210	
3	1 Tag	20°2'—19°3'	161.9	809	0.892	2 W. L. terrestris = 4.086 gr
	2 "	19°3'—20°3'	—	—	0.979	
	3 "	20°3'—21°1'	143.6	718	1.215	

TABELLE XV.

Die Atmungsintensität bei *Lumbricus terrestris* in fast reiner Sauerstoffatmosphäre.

Versuchs- nummer	Versuchs- dauer		t^0	Die absolute Menge		O-Absorp- tion auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stund. in cem	CO ₂ -Aus- scheidung	Quotient CO ₂ /O	Bemerkungen
	St.	M.		O-Absorp- tion in cem	CO ₂ -Aus- scheidung				
1	41	10	20.4°—17.6°	12.770	8.433	1.033	0.679	0.657	2 W. = 7.084 gr
2	25	30	18.8°—17.2°	14.825	10.938	1.733	1.277	0.736	2 W. = 7.892 gr
3	76	35	17.4°—19.4°	22.345	15.724	1.072	0.754	0.704	2 W. = 6.487 gr
4	46	05	20.4°—20.8°	15.931	11.964	1.030	0.774	0.751	2 W. = 7.965 gr
5	46	40	18.6°—18.5°	11.134	11.622	0.705	0.726	1.029	" "
6	42	—	18.2°—16.5°	12.658	11.392	0.897	0.807	0.899	" "

Verminderung der Sauerstoffabsorption beruht jedenfalls auch in diesem Versuch auf einem Fehler, denn die Kohlendioxydausscheidung stimmt hier mit jener in Versuch 9 vollständig überein.

Tab. XIV zeigt Resultate, die in vollem Einklang mit den Angaben der Tab. XI und XII stehen, d. h. bei ungleichmäßiger Verminderung des Barometerdrucks und des Sauerstoffpartialdrucks erhalten wir für die Atmungsintensität dieselben Werte, wie in den Versuchen mit vermindertem Sauerstoffpartialdruck allein; ebenso beginnt die Kohlendioxydausscheidung, in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen, bei einem Partialdruck zu steigen, welcher einem Druck von 100 mm normaler Luft entspricht und vom Barometerdruck als solchem unabhängig ist.

Fassen wir die bisher erhaltenen Resultate zusammen, so können wir auf grund der Tab. VIII und X feststellen, daß die Atmungsintensität bei Regenwürmern in dem Maße sinkt, als der Barometerdruck kleiner wird, wobei sich sowohl die Sauerstoffabsorption als auch die Kohlendioxydausscheidung in gleichem Grade verringern. Die Gleichmäßigkeit dieser Erscheinung für beide Phasen des Atmungsprozesses dauert jedoch nur so lange fort, bis der Atmosphärendruck ungefähr auf die Hälfte gesunken ist; unterhalb dieser Grenze verringert sich die Kohlendioxydausscheidung in langsamerem Tempo als die Sauerstoffabsorption; aus diesem Grunde steigt der Quotient bis über 1; bei ungefähr 100 mm hört die Kohlensäureausscheidung nicht nur zu sinken auf, sondern beginnt sogar zu steigen, um bei 2 mm fast dieselbe Höhe zu erreichen, die sie bei Normaldruck einnimmt.

Zur Erklärung der Bedeutung beider Faktoren, die eine Rolle in diesen Versuchen spielen können, d. h. des verminderten Barometerdrucks als eines mechanischen Faktors sowie des verminderten Partialdrucks des Sauerstoffs dienen die Tab. XI, XII und XIV. Alle zusammengestellten Daten sprechen in voller Übereinstimmung miteinander dafür, daß bis zu einem Druck von 12 mm auf die Atmungsintensität nur der verminderte Partialdruck des Sauerstoffs Einfluß hat; der verminderte Atmosphärendruck spielt als mechanischer Faktor in diesem Prozesse entweder gar keine Rolle oder eine so minimale, daß sie bei unseren Untersuchungsmethoden gänzlich verschwindet.

Wir können jedoch nicht dasselbe von der Bedeutung des verminderten Barometerdrucks als physikalisch-mechanischen Faktors

für die Lebensprozesse im allgemeinen sagen. Bei der Vergleichung der Lebensdauer der Würmer in reinem Wasserstoff und in verdünnter Luft bei einem Druck von 2–0.5 Millimeter bemerken wir ganz bedeutende Unterschiede; ebenso lebten *Lumbr. terrestr.* bei 5% Sauerstoffgehalt in der Luft 4–5 Tage, während dieselben Würmer bei einem Druck von 189 mm schon nach 40 Stunden tot waren. Ferner zeigen sich niemals bei Regenwürmern, die in Wasserstoff sterben, die früher geschilderten makroskopischen Todessymptome, die jedoch stets bei sehr niedrigem Barometerdruck auftreten. Diese Symptome weisen einen rein mechanischen Charakter auf. Auch in der Literatur finden wir Angaben, daß Tiere, die aus großen Meerestiefen an die Oberfläche gebracht werden, unter deutlichen Anzeichen mechanischer Verletzungen infolge der Druckunterschiede der Gase im Innern der Gewebe und in der äußeren Umgebung sterben. Bert erwähnt, daß bei einer plötzlichen Dekompression von 10 Atmosphären Tiere sofort starben. Bei näherer Untersuchung fand dieser Autor eine bedeutende Gasansammlung in den Gefäßen und sogar in der Bauchhöhle, die infolgedessen stark aufgebläht erschien. Stark aufgebläht war auch das Bindegewebe zwischen den Muskeln und das subkutane Bindegewebe. Obgleich nicht in so hohem Grade, spielt wohl auch hier dieser Faktor eine gewisse Rolle. Tab. XIII a zeigt uns die Ergebnisse der Versuche über die Lebensdauer der Tiere in verdünntem Wasserstoffgas. Vergleichen wir Tab. VI und Tab. XIII mit Tab. XIII a so sehen wir, daß bei gleichzeitiger Einwirkung beider Faktoren, d. h. bei Sauerstoffmangel und vermindertem Barometerdruck, die Tiere kürzer leben, als wenn jeder der Faktoren einzeln wirksam ist.

IV. Serie.

In Tab. XV sind die Ergebnisse der Versuche über die Atmungsintensität der Regenwürmer in einer Atmosphäre von fast reinem Sauerstoff zusammengestellt. Kurve Fig. 15 ist der graphische Ausdruck für die Abhängigkeit der Atmungsintensität von den Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks, die sowohl die Verminderung als auch die Vergrößerung dieses Druckes umfassen. Eine ganze Reihe von diesbezüglichen Versuchen an Tieren sowie an Pflanzen hat gezeigt, daß eine Steigerung des Sauerstoffpartialdruckes in sehr verschiedener Weise auf die Lebensprozesse der Organismen einwirkt. Pütter⁴⁷⁾ behauptet, daß ähnlich wie jedes in über-

mäßiger Menge dem Organismus zugeführte Nahrungsmittel schädlich auf denselben wirkt, so auch der Sauerstoff, der doch ein Nahrungsmittel in Gasgestalt ist, schädlich sein kann. Diese Behauptung hat Pütter in seinen Untersuchungen über *Spirostomum ambiguum* bewiesen, indem er gezeigt hat, daß diese Tiere nur in den Grenzen zwischen 31 bis 160 mm Partialdruck des Sauerstoffs leben können. Sobald also die Sauerstoffmenge des umgebenden Mediums dieses Maximum übersteigt, fängt er an, schädlich, ja direkt tödlich zu wirken.

Bert ⁷⁾ hat gleichfalls gefunden, daß auch andere Tiere ihre Maxima des Sauerstoffpartialdrucks besitzen, obgleich diese bedeutend höher liegen als bei *Spirostomum ambiguum*. Oberhalb dieses Druckes gehen die Tiere unter Erscheinungen der Erstickung (Lehmann ³⁹⁾ oder der Vergiftung, wie es andere (Bert) annehmen, zugrunde.

Der schädliche Einfluß des gesteigerten Partialdrucks des Sauerstoffs auf die höheren Tiere äußert sich in der Verlangsamung fast aller Lebensfunktionen, in Konvulsionen und endlich in vollständiger Lähmung, auf welche der Tod folgt.

Ohne gegenwärtig auf diese Frage näher eingehen zu können, da sie nicht in den Bereich meiner Untersuchungen gehört, will ich nur kurz den Einfluß reinen Sauerstoffs auf den Atmungsprozeß berühren. Die diese Frage betreffenden Literaturangaben sind sehr karg. Rosenthal erhielt für Säugetiere bei einem Partialdruck, der größer war als der normale, eine Steigerung der Absorptionintensität, verbunden mit einer bedeutenden Verminderung des Quotienten. Auch Thunberg fand bei den Regenwürmern und anderen kaltblütigen Tieren in der Atmosphäre von 96% Sauerstoff eine Zunahme der Intensität der Sauerstoffabsorption. Die Angaben über das Verhalten von Pflanzen in diesen Umständen sind zwar in reichlicherer Menge vorhanden, sind aber wenig übereinstimmend. Godlewski ²¹⁾ und Borodin ¹²⁾ fanden eine Zunahme der Atmungsintensität, Johansen ³⁴⁾ im Gegenteil — eine Abnahme der Intensität dieses Prozesses in reiner Sauerstoff-Atmosphäre.

Aus meiner Tab. XV geht hervor, daß reiner Sauerstoff auf das Atmen der Regenwürmer einen nachteiligen Einfluß ausübt, indem er diesen Prozeß etwas schwächt. Der Niveauunterschied der Kurven für reinen Sauerstoff und für Sauerstoff bei normalem Atmosphärendruck läßt sich zum Teil durch den Unterschied der

Temperaturen, in denen die Versuche angestellt wurden, erklären. Die Versuche in reinem Sauerstoff fanden bei 18° C, die anderen dagegen bei 20·5° statt. Der Quotient bleibt jedoch in beiden Fällen unverändert.

Noch eine Frage will ich bei dieser Gelegenheit berühren. Bei der Besprechung der chemischen Seite des Atmungsprozesses behauptet Rosenthal, daß die chemische Affinität zwischen Hämoglobin und Sauerstoff nur bis zu einer ganz bestimmten Grenze des Partialdruck des Sauerstoffs ausreicht, um die Bindung des letzteren dem Organismus zu ermöglichen. Bei einem Sauerstoffdruck von 10 mm Quecksilbersäule ist die Affinität des Hämoglobins nicht mehr hinreichend, um Sauerstoff binden zu können, und bei noch größerer Druckverminderung zerfällt sogar das Oxyhämoglobin in Hämoglobin und Sauerstoff. In meinen Versuchen ging jedoch noch bei 14·3 mm Barometerdruck, d. h. bei 3 mm Sauerstoffdruck die Sauerstoffabsorption ohne jede sichtbare Störung von statten. Die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Blutes der Regenwürmer haben aber erwiesen, daß deren Blutfarbstoff gleichfalls aus Hämoglobin besteht. Nur ist dieses Hämoglobin nicht mit gewissen geformten Elementen verbunden, sondern im Plasma selbst aufgelöst, dem es die entsprechende Färbung verleiht (Fürth). Entweder muß also die Sauerstoffabsorption seitens der Regenwürmer bei einem Sauerstoffdruck von weniger als 10 mm dem Hämoglobin zugeschrieben werden, wodurch Rosenthals Behauptung ihren Halt verliert, oder es muß angenommen werden, daß diese Funktion bei Regenwürmern irgend einer anderen Substanz zukommt, die eine stärkere Affinität zum Sauerstoff besitzen würde als Hämoglobin. Diese Frage ist bis jetzt noch nicht entschieden worden.

Intramolekulare Atmung.

Wie aus den in Tab. XIII zusammengestellten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, können Regenwürmer eine Zeit lang ohne Sauerstoff leben, ohne dabei die Fähigkeit, sich zu bewegen, zu verlieren oder eine Schädigung ihrer Lebensfunktionen zu erleiden. Diese Tatsache hat schon Bunge¹³⁾ in seinen Versuchen bemerkt. Er untersuchte außer den Regenwürmern noch eine beträchtliche Anzahl von anderen Würmern, Krebsen und Schnecken und stellte fest, daß die Fähigkeit, ohne Sauerstoff zu leben, vielen Tieren

zukommt; besonders zeichnen sich in dieser Richtung Würmer aus, die im Schlamm leben und Schmarotzer, die ihren Aufenthalt im Darmkanal warmblütiger Tiere haben. Alle diese Tiere scheiden während der ganzen Zeit, in der sie keinen Sauerstoff aufnehmen, reichliche Mengen von Kohlendioxyd aus und überdies eine in den Flüssigkeiten, in denen sie sich aufhalten, lösliche Säure, die von Bunge nicht näher untersucht worden ist. Einer der ersten, welcher die Bedeutung des Sauerstoffs für die lebende Tierzelle erforscht hat, war Hermann⁶⁵⁾. Er stellte fest, daß ein herausgeschnittener Muskel viele Stunden lang ohne Sauerstoff leben kann, wobei er Kohlendioxyd ausscheidet und Arbeit zu leisten fähig ist. Diese Tatsachen wurden bald darauf durch Auberts³⁾ und Pflügers⁴⁵⁾ Untersuchungen über die Frösche bestätigt, durch welche gezeigt wurde, daß diese Tiere mehrere Stunden lang ohne äußere Sauerstoffzufuhr leben können und daß sie gleichzeitig Kohlendioxyd in derselben Menge ausscheiden wie in Gegenwart von Sauerstoff. Aubert hat überdies noch bemerkt, daß die Lebensdauer des Frosches in sauerstoffloser Atmosphäre der Temperatur der Umgebung umgekehrt proportional, die CO_2 -Ausscheidung dagegen direkt proportional ist, daß jedoch die absolute Menge von CO_2 , die durch den Frosch ohne Hervorrufung von Störungen in seinem Organismus ausgeschieden werden kann, stets dieselbe bleibt. Daraus folgert er, daß sich im Organismus stets eine ganz bestimmte Vorratsmenge von Sauerstoff befindet, der nach Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr von außen eine gewisse Zeit lang (je nach der Temperatur) die Funktionsfähigkeit des Organismus erhalten kann. Anders faßt Pflüger diese Erscheinung der Lebensfähigkeit der Tiere ohne Sauerstoffabsorption auf. Da zahlreiche Untersuchungen nirgends in den Geweben des Organismus freien Sauerstoff nachgewiesen haben, da man im Gegenteil gezeigt hat, daß bei Hunden nach einer eine Minute lang dauernden Unterbrechung der Zufuhr von Sauerstoff zu der Lunge keine Spur desselben im Blute gefunden werden konnte, so nimmt dieser Autor an, daß wir es in dieser ganzen Erscheinung mit intramolekularer Atmung, d. h. mit Atmung auf Kosten des intramolekularen Sauerstoffs zu tun haben. Diese Annahme Pflügers, die allerdings diesen Prozeß nicht näher erklärt, hat eine vorzügliche Bestätigung und Erläuterung in den Arbeiten Weinlands⁵¹⁾ gefunden. Die an *Ascaris* von diesem Autor durchgeführten Untersuchungen haben unzweifelhaft bewiesen, daß die

in einer Wasserstoffatmosphäre von diesen Würmern ausgeschiedene Kohlensäure und Valeriansäure Produkte des Zerfalls von Kohlehydraten sind, die sich im Körper der Würmer befinden. Dieser Zerfall kann angesichts des Mangels des Sauerstoffzuflusses von außen lediglich nur durch Spaltungsprozesse, die durch irgendwelche, vorläufig noch unbekannte Fermente verursacht werden, zustande kommen.

Diese Vermutung Weinlands, daß das Wesen der intramolekularen Atmung in Gährungserscheinungen zu suchen ist, finden wir durch Stoklasas⁴⁹⁾ Forschungen bestätigt.

In Anbetracht der bisherigen Forschungsergebnisse wird uns Pütters⁴⁶⁾ Standpunkt gerechtfertigt erscheinen, wenn er eine zweifache Form des tierischen Atmungsprozesses unterscheidet: die Atmung, die auf der Oxydation gewisser Verbindungen im Organismus beruht und eine andere, die in der Spaltung von Nährsubstanzen besteht. Diese letztere Atmungsform hat Pütter bei einer ganzen Reihe von Protozoën nachgewiesen und zieht daraus den Schluß, daß es keinem Zweifel mehr unterliegen kann, daß einige Protozoën ihre Lebensenergie direkt aus dem Eiweiß schöpfen können, ohne äußere Sauerstoffzufuhr zu benötigen und daß sie dieses sauerstofflose Leben eine längere Zeit hindurch zu führen imstande sind. Da man nun keinesfalls annehmen kann, daß die im Organismus aufgespeicherten Sauerstoffvorräte ausreichen könnten, das Leben so lange zu erhalten, so muß man der Ansicht beipflichten, daß diese Organismen ihre Lebensenergie aus hydrolytischen Spaltungsprozessen schöpfen.

Bedeutend zahlreicher sind die botanischen Forschungen auf diesem Gebiete. Die Spaltungsatmung ist für eine ganze Reihe von Pflanzen, von einzelligen bis zu höchst entwickelten, nachgewiesen worden. Samen, Blätter und frische Früchte vermögen eine Zeit lang ohne Sauerstoff zu leben und CO_2 zu produzieren. Die Gährung durch Hefe und Bakterien ist nach Pasteur durch intramolekulare Atmung dieser Organismen verursacht. Godlewski²⁶⁾ hat auch festgestellt, daß die intramolekulare Atmung der Samen von Erbsen, Bohnen, Weizen mit der Alkoholgährung vollkommen identisch ist; ferner, daß Erbsensamen fähig sind, Rohrzucker zu invertieren und den Invertzucker zur ihrer intramolekularen Atmung zu verwenden, wobei sie Alkohol und Kohlendioxyd ausscheiden. Diese Tatsachen, daß Zucker invertiert und Stärke hy-

drolysiert wird, zeugen davon, daß trotz Sauerstoffabwesenheit Fermente in den Pflanzen entstehen können.

Vergleichen wir nun die Resultate der Untersuchungen über intramolekulare Atmung bei Pflanzen und bei Tieren, so sehen wir, daß die Ergebnisse vollständig analog sind; die intramolekulare Atmung ist also eine allgemein verbreitete, sowohl der pflanzlichen wie auch der tierischen Zelle, also der lebenden Zelle überhaupt eigentümliche Erscheinung.

Meine Untersuchungen über die Fähigkeit der Regenwürmer, ohne Sauerstoff zu leben, sind insofern noch nicht abgeschlossen, als ich bisher nur ein einziges von den Zerfallprodukten, die von den Regenwürmern in sauerstoffloser Atmosphäre ausgeschieden werden, kennen gelernt habe, nämlich das Kohlendioxyd, während ich von anderen Produkten vorläufig nichts zu sagen vermag. Auf grund der Allgemeinheit der Erscheinung der Spaltungsatmung, sowie auf grund einiger den Regenwürmern und anderen ohne Sauerstoff lebenden Organismen gemeinsamer Merkmale glaube ich jedoch berechtigt zu sein, die bei diesen Würmern beobachtete Erscheinung als intramolekulare Atmung aufzufassen. „Wenn wir unter den Begriff der intramolekularen Atmung — sagt Godlewski sen.²⁶⁾ — jeden organischen Stoffwechsel in der pflanzlichen Zelle ziehen, bei dem eine gewisse Menge Kohlendioxyd frei wird unter gleichzeitiger Bildung einer an Sauerstoff ärmeren Verbindung als diejenige, die der Spaltung unterlag, so gibt es in dem Leben der Zelle unzweifelhaft so manchen chemischen Prozeß, der unter diesen Begriff fällt. So oft in der Pflanze eine an Sauerstoff reichere Substanz in eine sauerstoffärmere übergeht, wie z. B. Kohlehydrate in Fette, Harze oder ätherische Öle, wird ebenso oft ein solcher Übergang von einer Abspaltung einer gewissen Menge von Kohlendioxyd von der ursprünglichen Substanz begleitet, wobei jedoch dieses Kohlendioxyd seine Entstehung nicht der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft verdankt, sondern auf Kosten des Sauerstoffs der Substanz gebildet worden ist, somit auf dieselbe Weise, wie in der intramolekularen Atmung“. Wenn wir diese Behauptung auch auf die Erscheinungen der Tierwelt anwenden, so bin ich berechtigt, das Atmen der Regenwürmer in sauerstoffloser Atmosphäre als intramolekulare Atmung zu bezeichnen.

Dagegen könnte man jedoch einwenden, daß vielleicht die Regenwürmer während ihres Aufenthaltes in der Wasserstoffatmosphäre

auf Kosten des in ihrem Blut in Form von Oxyhämoglobin angesammelten Sauerstoffs leben, daß also das ausgeschiedene Kohlendioxyd ein Produkt des letzteren sei. Um diesen Einwand nicht unbeantwortet zu lassen, habe ich eine Reihe von Berechnungen derjenigen Sauerstoffmengen, die in dem Blut der Würmer angesammelt sein könnten, angestellt. Griffiths²⁹⁾ gibt an, daß die Sauerstoffmenge im Blut von *Lumbricus* auf 100 ccm Blut gegen 13 ccm beträgt. Die Blutmenge bei Regenwürmern ist noch nicht bestimmt worden, doch wenn wir auch die höchste Zahl nehmen, die Cybulski¹⁶⁾ angibt, d. h. daß das Blut den neunten Teil des ganzen Körpergewichts des Wurmes ausmacht — was jedoch in Wirklichkeit sicherlich zu hoch gegriffen ist — und wenn wir auf grund der Angaben der Tabelle XVII die möglichen Sauerstoffmengen, die in dem Blut der Würmer enthalten sein können, berechnen*), so erhalten wir die in Tab. XVI verzeichneten Ziffern.

TABELLE XVI.

Versuchsnummer	Die mögliche Menge des im Blut des Wurmes vorhandenen Sauerstoffes	Die absolute Menge der CO ₂ -Ausscheidung in ccm	Quotient CO ₂ /O	Bemerkungen
1	0·068	1·313	19·3	6 W. Lumbr. communis=4·865 gr
2	0·068	0·822	12·1	„ „ „ „
3	0·050	0·873	17·4	1 W. Lumbr. terrestris=3·596 gr
4	0·057	0·611	10·7	2 W. „ „ =4·102 gr
5	0·054	1·789	33·1	6 W. Lumbr. communis=3·890 gr
6	0·054	1·190	22·0	„ „ „ „

Die zweite Rubrik dieser Tabelle zeigt uns die absoluten Mengen des von den Würmern während des Versuchs ausgeschiedenen Kohlendioxyds. Die Unterschiede zwischen der möglichen Menge des anwesenden Sauerstoffs und derjenigen des ausgeschiedenen CO₂ sind hier überall so bedeutend, daß der gemachte Einwand, das in die Wasserstoffatmosphäre ausgeschiedene CO₂ könnte möglicher-

*) Bei allen Berechnungen habe ich das spezifische Gewicht von 1·030 angenommen.

weise von den im Blut befindlichen Vorräten von Sauerstoff herkommen, sich auf keinen Fall aufrecht erhalten läßt.

Somit müssen wir annehmen, daß das ausgeschiedene Gas ein Produkt von Prozessen ist, die sich ohne Anteilnahme von Sauerstoff abspielen und befähigt sind, die Lebensfunktionen des Organismus eine Zeit lang in Tätigkeit zu erhalten.

Um die Intensität der Kohlensäureausscheidung bei der intramolekularen Atmung zu untersuchen, führte ich die Versuche in derselben Weise durch, wie ich sie mit verschiedenen Gasgemengen angestellt hatte. Ich füllte also den Apparat mit Wasserstoff, den ich direkt aus dem Kipp'schen Apparat einleitete. Vor dem Verschließen des Apparats entnahm ich Proben zur Analyse, um mich mittels pyrogallussäuren Kalis zu überzeugen, ob noch Sauerstoff im Apparat vorhanden war. Sobald die Analyse ergab, daß kein Sauerstoff mehr zugegen war, wurde der Apparat verschlossen. Die Versuche setzte ich nur bis zu dem Augenblick fort, wo die Tiere keine Irritabilität mehr zeigten. Dabei benutzte ich die Erfahrung der Ergebnisse der auf Tab. XIII zusammengestellten Versuche.

TABELLE XVII.

Versuchs- nummer	t°	CO ₂ -Ausscheidung auf 1 gr Körpergewicht in 24 St. in ccm	B e m e r k u n g e n
1	23°—24°	1·105	1 W. <i>Lumbricus terrestris</i> = 5·929 gr
2	"	1·248	2 W. " " = 8·209 gr
3	19°	0·752	2 W. " " = 8·166 gr
4	19°—20°	1·288	1 W. " " = 2·223 gr
5	15·4°—16·5°	1·461	1 W. " " = 3·596 gr
6	16°	0·817	2 W. " " = 4·102 gr
7	17·4°	0·974	6 W. <i>Lumbricus communis</i> = 3·890 gr
8	"	0·876	
9	17°—16·8°	0·435	5 W. " " = 4·865 gr
10	17°	0·639	" " " "
11	6·7°	0·424	2 W. <i>Lumbricus terrestris</i> = 6·670 gr
12	7·5°	0·480	2 W. " " = 7·095 gr
13	3°—5°	0·582	<i>Lumbricus rubellus</i> = 8·324 gr

Die Resultate der neuen Versuchsserie zeigt Tab. XVII. Den Angaben dieser Tabelle nach zu urteilen, können wir annehmen, daß die Intensität der CO₂-Ausscheidung bei intramolekularer Atmung

demselben Prozeß bei der Sauerstoffatmung fast gleich ist. Aus derselben Tabelle ersehen wir weiter, daß der Prozeß der intramolekularen Atmung in einer bestimmten Weise von der Temperatur abhängt.

Auf die Abhängigkeit der intramolekularen Atmung von der Temperatur bei Pflanzen hat schon Godlewski sen.²⁶⁾ aufmerksam gemacht, indem er festgestellt hat, daß bei Erbsensamen die Kohlendioxydausscheidung in höherer Temperatur viel energischer stattfindet als bei niedrigerer. Chudiakows¹⁷⁾ Untersuchungen bestätigen die Angaben Godlewskis, und dieser Autor hat überdies festgestellt, daß die Abhängigkeit der intramolekularen Atmung von der Temperatur dieselbe ist wie die der Sauerstoffatmung; außerdem fand er, daß die Dauer der intramolekularen Atmung der Temperatur umgekehrt proportional ist, d. h. in höheren Temperaturen kürzer dauert als in niedrigeren. Dieselbe Tatsache konstatiert auch Aubert für die Frösche.

TABELLE XVIII.

t^0	CO ₂ -Ausscheidung auf 1 gr Körpergewicht in 24 Stund. in ccm	Θ_{10}	B e m e r k u n g e n
16°	1.169	3.0	Die Daten sind Durchschnittszahlen der Versuche Nr. 5, 6 und 11, 12 Tab. XVII.
7	0.452		

Die in den Tabellen XVII und XVIII zusammengestellten Versuchsergebnisse für das Verhalten der Regenwürmer bestätigen nicht nur die strikte Abhängigkeit der intramolekularen Atmung von der Temperatur, sondern stellen auch innerhalb dieser Abhängigkeit eine gewisse Gesetzmäßigkeit fest, welche alle chemischen und enzymatischen Prozesse kennzeichnet (Loeb⁴⁰⁾ und durch Hoffs Gesetz ausgedrückt wird. Wenn wir nun auf grund der Angaben der Tab. XIII das Abhängigkeitsverhältnis der Lebensdauer der Würmer oder der Dauer der intramolekularen Atmung zu der Temperatur bestimmen, so sehen wir — wie aus der Tab. XIX ersichtlich — daß es der Temperatur umgekehrt proportional ist, jedoch wieder mit einer gewissen Gesetzmäßigkeit, und zwar

mit derselben, wie sie für die Intensität der intramolekularen Atmung selbst konstatiert worden ist.

TABELLE XIX.

t°	Die Lebensdauer in Wasserstoff	Θ_{10}	B e m e r k u n g e n
18°	6 St.	2.9	} Lumbricus terrestris
3°	26 St. — 27 St.		
19°	24 St. — 38 St.	2.5—1.7	} Lumbricus rubellus
3°—5°	93 St.		

Wir sehen also, daß der Prozeß der intramolekularen Atmung bei Regenwürmern ein beschränkter Prozeß ist, d. h. daß nur eine bestimmte Menge einer gewissen Substanz zersetzt und nur eine bestimmte Menge Kohlendioxyd dabei frei wird. Die Intensität dieses Prozesses und seine Dauer wird vollständig gesetzmäßig von der Temperatur geregelt.

Fassen wir gegenwärtig die Ergebnisse der Versuche mit vermindertem Druck ins Auge, die in den Tabellen VIII, X, XI, XII, XIV und in den entsprechenden Kurven zusammengestellt sind, so sehen wir überall eine gemeinschaftliche Erscheinung. Bei der Verminderung des Partialdrucks des Sauerstoffs bis auf die Hälfte steigt der Atmungsquotient, unterhalb dieser Grenze behält er den Wert $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}} > 1$ bei, manchmal erreicht er sogar den Wert 2. Bei einem Partialdruck, der einem Atmosphärendruck von etwa 100 mm entspricht, hört die Ausscheidung von CO_2 auf zu sinken, ja sie beginnt sogar zu steigen und erreicht eine Höhe, die diesem Prozesse in normalen Druckverhältnissen ungefähr entspricht. Dieses Steigen des Quotienten geschieht auf Kosten der ungleichmäßigen Schwächung beider Phasen des Atmungsprozesses.

Ich finde eine vollständige Analogie zwischen meinen Versuchen und den Ergebnissen der bereits zitierten Arbeiten von Loe-
wy, Friedländer und Herter, Jaquet, Kempner, Jentys³¹⁾ und Stich⁵⁴⁾ und glaube, sie auf dieselbe Weise deuten zu können, wie Godlewski sen.²⁶⁾ die Ergebnisse der Arbeit von Jentys erklärt hat:

„Daß die normale Atmung die intramolekulare nicht ausschließt, sondern daß beide nebeneinander bestehen können, davon zeugen Jentys' Versuche... Offenbar kann dieses Übergewicht der CO_2 -Ausscheidung über die Sauerstoffabsorption nur dadurch erklärt werden, daß neben der normalen Atmung, die infolge des geringen Sauerstoffgehaltes in der Luft geschwächt ist, gleichzeitig in den Pflanzen intramolekulare Atmung stattfindet“.

In einer Reihe von Versuchen über den Einfluß des verminderten Drucks auf die Atmung habe ich gezeigt, daß der Einfluß verdünnter Luft lediglich auf dem Einfluß des verminderten Partialdrucks des Sauerstoffs beruht. Dieses Ergebnis stimmt mit der Ansicht Höbers ⁶³⁾ überein, der die Organismen mit verdünnten Lösungen vergleicht und behauptet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl in verdünnten Lösungen wie in Organismen gar nicht oder nur in geringem Grade von der Steigerung oder Verringerung des Barometerdrucks abhängt, sofern an der Reaktion kein Gas teilnimmt. Findet dies jedoch statt, so geht das Gas je nach seinem Partialdruck schneller oder langsamer in Lösung, und indem es auf diese Weise eine Änderung seiner Konzentration erleidet, beeinflusst es auf die eine oder die andere Weise den Verlauf der Reaktion in der Lösung. Da wir es nun in vorliegendem Falle gerade mit Gasen zu tun haben, so werden Änderungen in ihren äußeren Druckverhältnissen in dem Organismus als Änderungen des Partialdrucks dieser Gase zur Geltung kommen. Im besonderen handelt es sich hier nur um Sauerstoff.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob in der Abhängigkeit der Organismen vom Partialdruck des Sauerstoffs irgend eine Gesetzmäßigkeit obwaltet, oder ob der Einfluß äußerer Druckänderungen auf die Organismen ein ungleichmäßiger, veränderlicher ist. Aus der physikalischen Chemie wissen wir, daß die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Phosphor und Sauerstoff sowie zwischen Azetaldehyd und Sauerstoff bei einem Druck unter einer Atmosphäre der Wurzel aus dem Partialdruck des Sauerstoffs proportional ist. Diese Tatsachen haben mich auf den Gedanken gebracht, die entsprechenden Berechnungen zu meinem Versuche durchzuführen.

Die Berechnungen haben ergeben, daß eine gewisse Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit der Absorption des Sauerstoffs von seinem Partialdruck besteht. Die Gesetzmäßigkeit läßt sich durch die Formel ausdrücken:

$$\frac{a_1}{a} = \frac{\sqrt{p_1}}{\sqrt{p}}, \quad a_1 = \frac{a}{\sqrt{p}} \sqrt{p_1}, \quad a_1 = k \sqrt{p_1}$$

wo a und a_1 die Sauerstoffabsorption, p und p_1 den bekannten Partialdruck des Sauerstoffs und k einen bekannten, von den individuellen Eigenschaften des untersuchten Organismus abhängigen Faktor bedeuten.

Als Beispiel einer solchen Berechnung mögen folgende aus Tab. X Versuche 3 und 4 entnommenen Zahlen dienen: Bei einem Druck von 346 mm beträgt die Atmungsintensität 1·076; bei einem Druck von 14 mm muß also die Absorption auf grund der obigen Formel:

$$\frac{x}{1\cdot076} = \frac{\sqrt{14}}{\sqrt{346}}, \quad \text{oder} \quad x = 0\cdot216 \text{ cem.}$$

Die Resultate dieser Berechnungen habe ich in Tab. XX zusammengestellt. Die Zahlen der dritten Reihe geben die berechneten Ergebnisse, die der vierten die gefundenen Versuchsergebnisse. Sie beziehen sich auf die Sauerstoffabsorption von 1 gr Körpergewicht der Würmer in 24 Stunden.

TABELLE XX.

Versuchs- nummer	Druck in mm	Menge des absorbierten Sauerstoffs auf 1 gr Körpergewicht in 24 St.		Bemerkungen
		berechnet	gefunden	
1	357·5	0·930	1·209	6 W. L. communis = 3·890 gr
2	178	0·613	0·582	5 W. " = 4·865 gr
3	90	0·423	0·379	" " "
4	186	0·722	0·407	1 W. L. terrestris = 3·596 gr
5	92	0·286	0·280	" " "
6	183	0·547	0·413	2 W. " = 4·102 gr
7	89	0·288	0·333	" " "
8	200	0·584	0·494	2 W. " = 8·638 gr
9	122	0·385	0·355	" " "
10	21	0·204	0·204	2 W. " = 5·774 gr
11	186	0·708	0·638	8 W. L. communis = 5·073 gr
12	86	0·399	0·494	7 W. " = 4·899 gr
13	14	0·216	0·217	7 W. " = 4·528 gr
14	192	0·813	0·551	2 W. L. terrestris = 6·702 gr
15	73	0·339	0·354	" " "

Aus Tab. XX ersehen wir, daß auf 15 Versuche nur in 4 Fällen die aus der theoretischen Berechnung resultierenden Zahlen von den gefundenen Versuchsergebnissen stärker abweichen; es sind dies die Versuche 1, 4, 6 und 14. Die Sauerstoffverdünnung war bei diesen Versuchen verhältnismäßig geringer als bei den übrigen. Es läßt sich gleichfalls feststellen, daß je kleiner der Druck, desto größer die Übereinstimmung der theoretischen Berechnung mit den Versuchsergebnissen ist. Die Unterschiede zwischen Versuch und Theorie lassen sich sehr gut durch die Schwankungen der Atmungsintensität, von denen ich am Anfange meiner Arbeit gesprochen habe, sodann aber auch durch die Inkonstanz der Temperatur erklären. Gewisse Ungenauigkeiten konnten gegebenen Falls nicht vermieden werden, absorbierten doch die Tiere während der Versuchsdauer einen Teil des Sauerstoffs in dem Apparat, wodurch der Partialdruck verringert wurde, ferner sind die Angaben über die Sauerstoffmengen in den Versuchen mit Gasgemischen nur annähernd richtig (Durchschnittszahlen), wenngleich sie von der Wirklichkeit nicht allzu sehr abweichen. Obschon ich in diesen Berechnungen für die Druckverhältnisse die Durchschnittszahl des Drucks am Anfang und am Ende des Versuchs setzte, so wurde der Fehler dadurch nicht beseitigt, da ein solches Verfahren an und für sich eine Ungenauigkeit in sich begreift. Wenn wir nun all die angeführten Ungenauigkeiten und überdies noch die von dem Verhalten der Würmer selbst abhängigen Intensitätsschwankungen berücksichtigen, so müssen wir auf grund der elf Versuche eine gewisse Gesetzmäßigkeit in der Abhängigkeit der Intensität der Sauerstoffabsorption von dem Partialdruck dieses Gases annehmen.

Nun drängt sich uns aber unwillkürlich die Frage nach dem Grund dieser Gesetzmäßigkeit auf. Da ich in der ganzen biologischen Literatur kein einziges analoges Faktum finden konnte, so nahm ich wiederum zu der physikalischen Chemie Zuflucht; diesmal fand ich aber auch hier keine Erklärung für diese Erscheinung. Aus der Lehre von den Fermenten (Hüber⁶³) S. 303) wissen wir jedoch, daß die Menge des vom Katalysator absorbierten Gases genau von dem Partialdruck dieses Gases abhängt. Diese Abhängigkeit deckt sich aber nicht mit der Formel von Henrys Gesetz von der Gasabsorption in Lösungen, d. h. sie ist nicht dem Druck, sondern der Quadratwurzel aus dem Partialdruck dieses Gases oder

seinem Atomdruck proportional. Wenn wir diese Tatsachen der physikalischen Chemie mit den Ergebnissen meiner Versuche vergleichen, so drängt sich uns die Vermutung auf, daß wir im Atmungsprozeß mit irgend welchen Substanzen zu tun haben, die sich dem äußeren Sauerstoff gegenüber ähnlich wie Katalysatoren verhalten, wie z. B. Palladium bei der Bildung von Knallgas. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich nur bei geringem Druck — von ungefähr 200 mm an — beobachten.

Der Unterschied jedoch zwischen dem Verhalten von Organismen in bezug auf den Partialdruck des Sauerstoffs und zwischen irgend einem Katalysator ist ziemlich bedeutend. Die Organismen befolgen das Gesetz von der Gasabsorption erst bei verhältnismäßig niedrigem Druck, unterhalb 200 mm, während innerhalb sehr weiter Grenzen, und zwar von dem Druck des reinen Sauerstoffs oder einem Luftdruck von 5 Atmosphären an bis zu einer halben Atmosphäre, die Sauerstoffabsorption lediglich von dem Organismus selbst abhängig ist. Darin offenbart sich die regulatorische Fähigkeit der Organismen bezüglich der Sauerstoffaufnahme aus der umgebenden Atmosphäre.

Pflüger⁴⁵⁾ (1875) hat in einer seiner früheren Arbeiten die Meinung ausgesprochen, daß die lebende Zelle die Größe des Sauerstoffverbrauchs von selber regelt und daß deshalb die Intensität der Sauerstoffabsorption innerhalb weiterer Grenzen von dem Partialdruck dieses Gases unabhängig ist.

Meine Versuche deuten jedoch darauf hin, daß diese regulatorische Fähigkeit nur ein beschränktes Wirkungsgebiet umfaßt. Die Beschränktheit dieser Fähigkeit würde auch mit der Theorie von Driesch²⁰⁾ übereinstimmen, welcher annimmt, „daß bei jeder Organismenart das Regulatorische nur gewisse Felder seines Geltungsbereichs hat“.

Doch mit dem gegebenen Falls eintretenden Verlust einer regulatorischen Fähigkeit tritt im Organismus eine andere in Kraft. Wir sehen nämlich aus den Tabellen VIII, X, XI, XII, XIV, daß in denjenigen Druckverhältnissen, in denen die Sauerstoffabsorption in starkem Maße sich verringert, der Quotient beträchtlich steigt, und zwar infolge der Vergrößerung der Kohlendioxidausscheidung. Diese Tatsache deutet unzweideutig darauf hin, daß in dem Organismus gewisse Prozesse, höchstwahrscheinlich Spaltungsprozesse irgendwelcher Substanzen stattfinden, bei denen Kohlendioxyd frei

wird. Es ist dies, wie bereits gesagt, die intramolekulare Atmung. In dem Auftreten dieses Prozesses sehen wir die zweite regulatorische Fähigkeit des Organismus. Sobald derselbe nicht imstande ist, die nötige Sauerstoffmenge der umgebenden Luft zu entnehmen, schöpft er dieses Gas aus anderen Quellen und zwar aus der Spaltung gewisser Substanzen, die im gegebenen Organismus vorrätig sind, oder auch, wie die Versuche Pütters⁴⁶⁾ und Godlewskis²⁶⁾ lehren, aus gewissen Nährsubstanzen, die dem Organismus von außen her zugeführt werden. Bei der Besprechung der Atmungsregulierung sagt Driesch²⁰⁾: „Man nennt den Prozeß, der bei O-Mangel zunächst eintritt, bekanntlich intramolekulare Atmung; er besteht in der Zersetzung gewisser, sonst unzersetzt bleibender Stoffe“.

Wir können also, glaube ich, feststellen, daß die Regenwürmer gewisse regulatorische Fähigkeiten besitzen, die ihnen gestatten, eine Zeit lang ohne Sauerstoff zu leben. Die erste dieser Fähigkeiten würde darin bestehen, die Abhängigkeit der an dem Atmungsprozeß teilnehmenden Enzyme von Partialdruck des Sauerstoffs aufzuheben oder zu beschränken. Die zweite wäre das Auftreten der intramolekularen Atmung. Wie Versuche zeigen, läßt sich eine genaue Grenze für den Moment des Auftretens dieser zwei regulatorischen Funktionen nicht nachweisen; im Gegenteil, wo die Wirksamkeit der einen aufhört, tritt schon gleichzeitig die andere in Kraft.

Schlußfolgerungen.

Wenn wir alles bisher Gesagte zusammenfassen, so gelangen wir zu folgenden Endergebnissen:

1) Die Atmungsintensität bei Regenwürmern ist von gewissen Gattungseigentümlichkeiten abhängig und darum verschieden für *Lumbricus terrestris*, *L. communis* und *L. terrestris*.

2) Der Atmungsquotient schwankt in normalen Bedingungen zwischen 0·6—0·9, beträgt im Mittel 0·750 und ist zwischen den Temperaturgrenzen 2·5°—24° C von der Temperatur unabhängig.

3) Die Atmungsintensität ist der Temperatur direkt proportional.

4) Innerhalb der Grenzen von 2·5°—29·5° C verläuft die Steigerung der Atmungsintensität genau nach dem Gesetze, welches für chemische Reaktionen gilt, d. h. nach dem Gesetze van't Hoff's.

5) Bei normaler Sauerstoffmenge in der umgebenden Atmosphäre ist ein Kohlensäuregehalt derselben bis zu 50% dieses Gases für die Regenwürmer von sehr geringem Nachteil. Sie können darin ohne stärkere Narkose ungefähr drei Tage leben. Bei einem Gehalt von über 50% leben die Regenwürmer ebenso lang wie in reinem Kohlendioxyd; auch diese Menge bewirkt keine vollständige Narkose, hingegen tritt diese in reinem Kohlendioxyd schon nach 10—15 Minuten ein.

6) Verwundungen, verbunden mit Durchschneidung des Zentralnervensystems, verursachen bei den Würmern eine starke Nervenerschütterung, welche den Atmungsprozeß in der Weise beeinflusst, daß sie dessen Intensität auf die Dauer von ungefähr 24 Stunden vermindert.

7) Regenerationsprozesse haben keinen Einfluß auf das Atmen.

8) Die Gehirnganglien haben für den Atmungsprozeß der Regenwürmer dieselbe Bedeutung wie die übrigen Segmentganglien.

9) Der Einfluß verdünnter Luft auf den Atmungsprozeß beruht lediglich auf dem Einfluß des verminderten Partialdrucks des Sauerstoffs. Der mechanische Faktor der Luftverdünnung spielt in diesem Falle keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle.

10) Die Atmungsintensität bleibt innerhalb der Grenzen zwischen dem Druck des reinen Sauerstoffs und ungefähr einer halben Atmosphäre unverändert; bei kleinerem Druck wird sie geringer.

11) Bei niedrigen Druckverhältnissen richtet sich die Verminderung der Sauerstoffabsorption nach dem für Enzyme aufgestellten Gesetz, welches durch die Formel ausgedrückt wird: $a = k\sqrt{p}$.

12) Bei geringem Druck verringert sich die Kohlendioxydausscheidung, jedoch nur bis einem Druck von 100 mm; unterhalb dieser Grenze beginnt die Ausscheidung sich zu vergrößern.

13) Aus den Schlüssen Nr. 11 und 12 folgt, daß in dem Maße, wie der Partialdruck des Sauerstoffs sinkt, der Atmungsquotient bis über 1 steigt und sogar die Werte 2 oder 3 erreicht.

14) Die Regenwürmer können je nach der Gattung 6—30 Stunden ohne Sauerstoff leben, wobei sie Kohlendioxyd fast mit derselben Intensität ausscheiden, wie in normalen Verhältnissen.

15) Aus den Punkten 13 und 14 geht hervor, daß die Regenwürmer zu intramolekularer Atmung befähigt sind; diese kann gleichzeitig mit der Sauerstoffatmung stattfinden.

16) Die intramolekulare Atmung ist ebenso wie die Sauerstoff-

atmung von der Temperatur abhängig und richtet sich nach dem Gesetze van't Hoff's.

17) Die Punkte 4, 11 und 16 zeugen von dem enzymatischen Charakter des Atmungsprozesses.

18) Aus den Punkten 10, 13, 14 und 15 folgt, daß die Regenwürmer gewisse regulatorische Fähigkeiten in ihren Atmungsfunktionen besitzen, die ihnen gestatten, auch bei vermindertem Sauerstoffpartialdruck zu leben.

19) Die Dauer der intramolekularen Atmung ist der Temperatur umgekehrt proportional.

Literatur.

- 1) Abbe R. „Der Temperatureinfluß auf die Entwicklungsgeschwindigkeit animalischen Lebens“. Zeitsch. f. Elektrochemie, Nr. 33, 1905.
- 2) — „Noch ein Beitrag zum Temperatureinfluß auf Lebensprozesse“. Zeitschr. f. Elektrochemie, Nr. 46, 1905.
- 3) Aubert H. „Über den Einfluß der Temperatur auf die Kohlensäureausscheidung und die Lebensfähigkeit der Frösche in sauerstoffloser Luft“. Pflüger's Archiv Bd. 26, 1881.
- 4) — „Über das Verhalten der in sauerstofffreier Luft paralyisierten Frösche und ein darauf gegründetes einfaches Verfahren, die Reflexmechanismen bei erhaltener Erregbarkeit der motorischen Nerven und der Muskeln stundelang zu lähmen“. Pflüg. Arch. Bd. 27, 1882.
- 5) Baglioni S. „Über das Sauerstoffbedürfnis des Zentralnervensystems bei Seetieren“. Zeitsch. f. allg. Physiol. Bd. V, 1905.
- 6) Barratt Wakelin. „Die Kohlensäureproduktion von *Paramecium aurelia*“. Zeitsch. f. allg. Phys. Bd. V, 1905.
- 7) Bert P. „Recherches experimentales sur l'influence que les changements dans la pression barometrique exercent sur les phenomenes de la vie“. Comptes rend. T. 74, 75, 1872.
- 8) Bayer H. „Zur Kenntnis des Stoffwechsels in den nervösen Zentren“. Zeitsch. f. allg. Phys. Bd. I, 1901.
- 9) — „Das Sauerstoffbedürfnis der Nerven“. Zeitschr. f. allg. Physiol. Bd. II, 1902.
- 10) Bondy O. „Untersuchungen über die Sauerstoffaufspeicherung in den Nervenzentren“. Zeitschr. f. allg. Phys. Bd. III, 1903.
- 11) Bounhiol. „Recherches experimentales sur la respiration des Annelides. Études du Spirographis Spalanzanii“. Compt. rend. T. 132, 1901.
- 12) Borodin. „Vorläufige Mitteilung über die Atmung in reinem Sauerstoffgase“. Botanische Zeitung. Jahrg. 39, S. 127, 1881.
- 13) Bunge G. „Über das Sauerstoffbedürfnis der Schlammbewohner“. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. XII, 1888.
- 14) — „Weitere Untersuchungen über die Atmung der Würmer“. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. XIV, 1889.

- 15) — „Über das Sauerstoffbedürfnis der Darmparasiten“. Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. VIII, 1883.
- 16) Cybulski N. „Fizyologia człowieka“. 1895.
- 17) Chudiakow. „Landwirtschaftliche Jahrbücher“. Bd. 23, 1894.
- 18) Clausen. „Landwirtsch. Jahrbücher“. Bd. 19, 1890 (nach Höber).
- 19) Fürth O. „Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere“. 1903.
- 20) Driesch H. „Die organischen Regulationen“. 1901.
- 21) Godlewski E. (sen.). „Studia nad oddychaniem roślin“. Rozpr. Akad. Um. w Krakowie. T. VII, 1883
- 22) — „O nitryfikacyi amoniaku i źródłach węgla podczas żywienia się fermentów nitryfikacyjnych“. Rozpr. Akad. Um. w Krakowie. 1896.
- 23) — „Ein neuer Atmungsapparat“. Botan. Zeitung Nr. 47, 1882.
- 24) — „Dalszy przyczynek do znajomości oddychania śródcząstkowego roślin“. Rozpr. Akad. Um. w Krakowie. 1905.
- 25) — „Studia nad wzrostem roślin“. Rozpr. Akad. Um. w Krakowie. 1891.
- 26) — i Polseniusz. „O śródcząstkowym oddychaniu nasion pogrążonych w wodzie i tworzeniu się w nich alkoholu“. Rozpr. Akad. Um. Kraków. 1901.
- 27) Godlewski E. (jun.). „O wpływie tlenu na rozwój organizmów i o wymianie gazów w pierwszych stadiach rozwoju zarodka u *Rana temporaria*“. Tymczasowa notatka. 1900. Rozpr. Akad. Um. Kraków.
- 28) — „Die Einwirkung des Sauerstoffes auf die Entwicklung von *Rana temporaria* und Versuch der quantitativen Bestimmung des Gaswechsels in den ersten Entwicklungsstadien“. Arch. f. Entwicklungsmech. Bd. XI, 1901.
- 29) Griffiths A. B. „On the Blood of the Invertebrata“. Proceed. of the R. Society of Edinburgh. Bd. XVIII und XIX, 1890—91 und 1891—92.
- 30) Herzog R. „Über den Temperatureinfluß auf die Entwicklungsgeschwindigkeit der Organismen“. Zeitschr. f. Elektrochemie Nr. 46, 1905.
- 31) Jentys St. „O śróddrobinowym oddychaniu u roślin“. Kosmos. 1883.
- 32) — „Über den Einfluß hoher Sauerstoffpressungen auf das Wachstum der Pflanzen“. Unters. aus d. botan. Institut. in Tübingen. Bd. II, 1888.
- 33) Jennigs H. S. „Modifiability in behavior“. The Journal of Experimental Zoölogy. Vol. VIII, 1906.
- 34) Johannsen W. „Über den Einfluß hoher Sauerstoffspannung auf die Kohlensäureausscheidung einiger Keimpflanzen“. Unters. aus d. botan. Institut in Tübingen. Bd. I, 1881—85
- 35) Kanitz A. „Über den Einfluß der Temperatur auf die Kohlendioxyd-Assimilation“. Zeitschr. f. Elektrochemie Nr. 42, 1905.
- 36) Krzemieniewski S. „Über den Einfluß von Mineralnährsalzen auf den Verlauf der Atmung bei keimenden Samen“. Rozpr. Akad. Um. w Krakowie. 1902.
- 37) Landois L. „Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 1891.
- 38) Lehmann K. „Die Wirkung hoher Sauerstoffdrucke auf tierische Gebilde“. Pflüger's Archiv. Bd. 27, 1882.
- 39) — „Über den Einfluß des komprimierten Sauerstoffes auf die Lebensprozesse der Kaltblütler und einige Oxydationsvorgänge“. Pflügers Arch. Bd. 33, 1889.
- 40) Loeb J. „Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen“. 1906. Leipzig.

- 41) — Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen des Sauerstoffmangels“. Pflügers Archiv Bd. 62, 1895.
- 42) — „Wstęp do fizyologii i psychologii porównawczej“. 1906.
- 43) Pfeffer W. „Über intramolekulare Atmung“. Unters. aus d. botan. Institut zu Tübingen. Bd. I, 1881—85.
- 44) — „Pflanzenphysiologie“. Bd. I, 1897.
- 45) Pflüger E. „Über die physiologische Verbrennung in den lebendigen Organismen“. Pflügers Archiv Bd. 10, 1875.
- 46) Pütter A. „Die Atmung der Protozoen“. Zeitschr. f. allg. Phys. Bd. V, 1905.
- 47) — „Die Wirkung erhöhter Sauerstoffspannung auf die lebendige Substanz“. Zeitschr. f. allg. Physiol. Bd. III, 1903.
- 48) Rosenthal J. „Untersuchungen über den respiratorischen Stoffwechsel“. Archiv f. Anat. und Phys. 1902 u. Suppl.-Band, 1902.
- 49) Stoklasa J., Černý F., Jelinek J., Šimaček E. und Vitek E. „Alkoholische Gährung im Tierorganismus und Isolierung gährungserregender Enzyme aus Tiergeweben“. Pflüg. Arch. Bd. 101, 1904.
- 50) Pott, „Vergleichende Untersuchungen über die Mengenverhältnisse der durch Respiration und Perspiration ausgeschiedenen Kohlensäure bei verschiedenen Tierespezies in gleichen Zeiträumen“. Landwirtsch. Versuchstationen. Bd. 18, 1875.
- 51) Weinland E. „Über Kohlehydratzersetzung ohne Sauerstoffaufnahme bei Ascaris, ein tierischer Gährungsprozeß“. Zeitschr. f. Biol. Bd. 42, 1901.
- 52) — „Über ausgepreßte Extrakte von Ascaris lumbricoides und ihre Wirkung“. Zeitschr. f. Biologie Bd. 43, 1902.
- 53) — Ritter A. „Über Bildung von Glykogen aus Kohlehydraten bei Ascaris“. Zeitschr. f. Biol. Bd. 43, 1902.
- 54) Stich Conrad. „Die Atmung der Pflanzen bei verminderter Sauerstoffspannung“. Flora. Neue Reihe 49. Jahrg. G. R. 74. Jahrg. 1891.
- 55) Verworn M. „Die Biogenhypothese“. Jena 1903.
- 56) — „Allgemeine Physiologie“. 1903.
- 57) — „Die Lokalisation der Atmung in der Zelle“. Festschr. zum siebenzigsten Geburtstage von E. Haeckel. Jena 1904.
- 58) Wieler A. „Die Beeinflussung des Wachstums durch verminderte Partialpresung des Sauerstoffs“. Untersuchung. aus d. botan. Institut zu Tübingen. Bd. I, 1881—85.
- 59) Winterstein H. „Über die Kohlensäuredyspnoe“. Zeitsch. f. allg. Physiol. Bd. III, 1903.
- 60) — „Wärmelähmung und Narkose“. Zeitschr. f. allg. Phys. Bd. V, 1905.
- 61) Zunz und Geppert. „Zur Frage von der Atemregulation bei Muskeltätigkeit“. Pflügers Arch. Bd. 62, 1895.
- 62) Nusbaum J. „Zasady anatomii porównawczej“. 1899.
- 63) Höber R. „Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe“. 1902.
- 64) Jolyet et Regnard. „Recherches physiologique sur la respiration des animaux aquatiques“. Arch. de Physiologie II Ser. 1877. (Nach Fürth).
- 65) Hermann. „Untersuchungen über den Stoffwechsel der Muskeln“. 1867. (Nach Landois).
- 66) Müller W. „Sitzungsberichte d. Wiener Akad. d. Wissensch. Mathemat.-naturwissensch. Klasse XXXIII, 1858. (Nach Landois).

- 67) Regnault et Reiset. „Recherches chimiques sur la respiration des animaux des diverses classes“. Annal. de Chimie. 3 ser. 26. 1849. (Nach Fürth).
- 68) Vernon. „The rotation of the respiratory exchange of cold blooded animals to temperature“. Journ. of Physiol. 21. 1897. (Nach Fürth).
- 69) Boussingault M. „Agronomie, Chimie agricole et Physiologie“. 1861. T. 2.
- 70) Schlösing T. „Zasady chemii rolniczej“. 1899.
- 71) Jaquet A. „Der respiratorische Gaswechsel“. Ergebnisse der Physiologie I Abt. 1903.
- 72) Friedländer C. und Herter A. „Über Wirkung des Sauerstoffmangels auf den tierischen Organismus“. Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 3, 1879.
- 73) Loewy A. „Über Respiration und Zirkulation unter verdünnter und verdichteter, sauerstoffarmer und sauerstoffreicher Luft“. Pflüg. Arch. Bd. 58, 1894.
- 74) Schatarnikoff M. „Zur Frage über die Abhängigkeit des O₂-Verbrauches von dem O₂-Gehalte in der einzuatmenden Luft“. Archiv f. (Anat) und Physiol. Suppl.-Band. 1904.
- 75) Kempner. „Einfluß des O-Gehaltes der Luft auf die tierische Oxydation“. Arch. f. (Anat.) und Physiol. 1884.
- 76) Thunberg T. „Der Gasaustausch einiger niederer Tiere in seiner Abhängigkeit vom Sauerstoffpartiardruck“. Skandinavisches Arch. f. Physiologie Bd. XVII, 1905.
- 77) Winterstein H. „Über den Mechanismus der Gewebsatmung“. Zeitschr. f. allg. Physiol. Bd. 6, Heft 3, 4, 1907.
- 78) Pütter A. „Der Stoffwechsel des Blutegels (*Hirudo medicinalis*)“. I. Teil. Zeitschr. f. allg. Physiol. Bd. 6, Heft 3, 4, 1907.

23. M. HENRI MERCZYNG. **Bieg cieczy w rurociągach przy znacznem przecięciu żyły i znacznej chyżości.** (*Sur le mouvement des liquides à grande vitesse par des conduites très larges*)¹⁾. Mémoire présenté par M. L. Natanson m. t. à la séance du 4 mars 1907.

§ 1. Le problème du mouvement d'un liquide par les tuyaux, étudié depuis longtemps, consiste dans la recherche de la relation qui existe entre la vitesse du mouvement et la pente hydraulique dans le tuyau. Si, sous la pression H agissant dans un réservoir CD (fig. 1), le liquide se meut dans la conduite AB avec une vitesse v , nous avons:

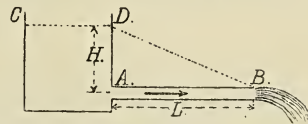


Fig. 1.

$$v = f(H, d, L, C) \quad (1)$$

¹⁾ Voir la note préliminaire sur le même sujet aux Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris, vol. 144, p. 70, 1907.

où d est le diamètre du tuyau, L la longueur de la conduite et C une constante qui représente les propriétés physiques du liquide et des parois de la conduite.

En introduisant l'expression de la pente hydraulique par unité de longueur $i = \frac{H}{L}$, la relation 1) devient:

$$(2) \quad v = f(i, d, C).$$

Dans les cas des conduites de diamètre appréciable, où les vitesses varient dans une même section, v représente la vitesse moyenne, dont le produit par l'aire de la section donne le débit observé par l'unité de temps.

La solution du problème consiste dans la détermination de la fonction f .

§ 2. Cette solution est très simple dans le cas du mouvement des liquides dans les tubes capillaires suffisamment longs. Elle a été déterminée, comme on sait, par Poiseuille¹⁾. Si nous admettons, ce qui représente le cas le plus simple, que les parois de la conduite sont mouillées par le liquide, nous avons la formule bien connue pour le débit Q d'un tube capillaire d'un rayon intérieur r_0 et d'une longueur L , sous la pression H , le coefficient de viscosité étant μ :

$$(3) \quad Q = \frac{\pi H}{8 \mu L} \cdot r_0^4.$$

En introduisant la pente hydraulique $i = \frac{H}{L}$ et la vitesse moyenne:

$$V = \frac{Q}{\pi r_0^2},$$

nous avons:

$$(I) \quad i = \frac{8}{r_0^2} \mu \cdot V.$$

L'expression I est donc la solution cherchée dans le cas de Poiseuille. Elle établit que, dans ce cas, la pente hydraulique est proportionnelle à la vitesse moyenne. Le facteur de la vitesse V est proportionnel au coefficient de la viscosité et inversement proportionnel au carré du rayon du tuyau.

¹⁾ Mémoires des Savants étrangers, t. IX, 1846.

§ 3. Déjà Poiseuille a remarqué que la relation simple I est seulement applicable dans le cas de petites vitesses et de petits diamètres. Si le tuyau devient plus large et les vitesses plus grandes, les lois du mouvement sont beaucoup plus compliquées. Osborne Reynolds¹⁾ a établi par la voie expérimentale la limite extrême de la vitesse, c'est-à-dire la vitesse critique jusqu'à laquelle le phénomène suit encore la loi de Poiseuille. Cette vitesse critique qui a été trouvée proportionnelle au coefficient de viscosité, inversement proportionnelle au diamètre de la conduite et au poids spécifique du liquide, est très petite pour les conduites plus larges; par exemple pour les conduites de 0.38 m et 0.5 m de nos expériences (v. ci-dessous) elle donne seulement des valeurs de 1 à $1\frac{1}{2}$ cm/sec environ. Donc, pour les vitesses dépassant la limite indiquée, nous avons à établir une autre solution que celle donnée par Poiseuille. La complexité du problème rend une solution théorique extrêmement difficile. Le liquide ne se meut pas dans ce cas par filets parallèles à l'axe de la conduite, comme dans le cas de Poiseuille; nous constatons au contraire des mouvements irréguliers, tourbillonneux, où les filets liquides s'entrecroisent et se choquent; il est probable que dans ce cas, outre la perte de force vive occasionnée par la viscosité, il y a encore des pertes occasionnées par les chocs.

L'étude classique de ces phénomènes entreprise par M. Darcy²⁾ a établi la loi expérimentale qui lie la pente hydraulique et la vitesse moyenne dans les limites de ses expériences. Darcy a expérimenté avec 22 conduites d'un diamètre variant entre 1.22 cm et 50 cm, pour les vitesses moyennes ne surpassant pas 2—3 mèt/sec en général. Dans quelques expériences seulement du nombre total 198 nous retrouvons les vitesses surpassant 4 mèt/sec, pour la vitesse suivante dans l'ordre de grandeur ($d = 29.7$ cm). 3.16 mèt/sec.

Pour les limites expérimentales citées, Darcy a établi sa loi, d'après laquelle:

¹⁾ Philosophical Magazine 1883. et Papers on mechanical and physical subjects, Cambridge 1901. Les travaux d'Osborne Reynolds sur la vitesse critique ont été confirmés aussi par Couette, 1890, Etudes sur le frottement des liquides, Ann. de Ph. et Ch. v. 21, p. 433. Cfr. aussi Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik 1906, p. 43.

²⁾ Mémoires des Savants étrangers 1857. „Recherches expérimentales relatives au mouvement de l'eau dans les tuyaux“. Ce travail conserve encore toute sa valeur scientifique; entre les recherches plus récentes — très nombreuses — on peut encore citer les travaux de Mr. Smith, effectués en Amérique en 1880.

$$(II) \quad i = a V^2 + b V$$

où i est la pente hydraulique, V la vitesse moyenne, a et b des constantes qui dépendent du diamètre de la conduite, à savoir:

$$(4) \quad a = \alpha + \frac{\beta}{D}, \quad b = \alpha_1 + \frac{\beta_1}{D^2}.$$

L'expression de la pente hydraulique en fonction du diamètre du tuyau a été donnée aussi par M. Maurice Lévy ¹⁾.

§ 4. La formule binomiale de Darcy ²⁾ ne précise pas la valeur des constantes en fonction des propriétés physiques du liquide, c'est-à-dire de sa viscosité et de son poids spécifique. Guidé par certaines vues théoriques, l'auteur du présent a entrepris en 1889 une recherche expérimentale sur le mouvement de deux liquides différents par les mêmes conduites. En expérimentant avec l'eau et le pétrole, se mouvant par trois conduites de 21.2 mm, de 26.2 mm et de 45.25 mm de diamètre, avec des vitesses jusqu'à 2 met/sec, on a pu constater, que dans la formule binomiale de Darcy le coefficient de V^2 est proportionnel au poids spécifique, le coefficient de V — au coefficient de viscosité ³⁾.

Donc, d'après Merczyng:

$$(III) \quad i = a_1 \delta V^2 + b_1 \mu V$$

où δ est le poids spécifique du liquide, μ le coefficient de viscosité, a_1 et b_1 des constantes qui dépendent seulement du diamètre du tuyau et de l'état de ses parois. L'expression III lie immédiatement le phénomène de Poiseuille avec le cas de Darcy. Si on dépasse la vitesse critique, nous avons dans la courbe représentant la fonction $i = f(v)$ un point de rupture: la ligne droite est coupée et par l'addition du terme $a_1 \delta V^2$ ⁴⁾ devient une hyperbole.

§ 5. Mais si nous procédons encore plus loin dans l'étude du

¹⁾ Annales des ponts et chaussées 1867.

²⁾ La formule binomiale a été proposée avant Darcy par beaucoup d'autres savants, p. ex. Prony, Weissbach etc., mais elle n'a été établie d'une façon scientifique que par Darcy.

³⁾ Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten: Wasser und Petroleum in weiten Röhren (Pogg. Ann. 1890).

⁴⁾ Le terme $a_1 \delta V^2$ représente la perte de force vive dans les chocs des mouvements tourbillonneux, qui doit être proportionnelle à la masse du liquide et au carré de vitesse; le terme $b_1 \mu V$ donne la perte due au frottement.

phénomène, on arrive à un régime du mouvement qui est plus complexe que celui donné par la formule binomiale. Pour les vitesses très grandes et surtout pour une grande section de la veine liquide, le mouvement dans les conduites devient encore plus tumultueux. Dans ce régime, outre les chocs dans les entrecroisements des veines liquides, nous avons eu une influence plus prononcée des frottements des tourbillons. Ces tourbillonnements développant des frottements extraordinaires donnent naissance à une perte de force vive plus considérable. D'un autre côté, comme l'a déjà remarqué M. Boussinesq¹⁾, cette agitation tumultueuse dépend de la vitesse et croît aussi avec la section transversale. En tout cas les frottements des tourbillons dépendent aussi de la vitesse, d'une façon très complexe.

En général nous pouvons poser:

$$i = f(v) = A_1 v + A_2 v^2 + A_3 v^3 + \dots \quad (a)$$

Pour le régime de Poiseuille tous les coefficients, sauf A_1 , sont égaux à 0:

$$i_p = A_1 v. \quad (b)$$

Pour le régime de Darcy, les coefficients depuis A_3 deviennent égaux à zéro:

$$i_D = A_1 v + A_2 v^2. \quad (c)$$

Enfin, nous pouvons prévoir à priori un régime plus complexe pour les grandes sections et les grandes vitesses, où le nombre des coefficients sera plus grand. On pourra peut-être remplacer dans ce cas la série (a) par une fonction exponentielle fractionnaire de la forme suivante:

$$i = a v^m,$$

où a et m sont des constantes²⁾.

¹⁾ Essai sur la théorie des eaux courantes, § III (Mémoires des Savants étrangers 1877, v. 23).

²⁾ O. E. Meyer (Pogg. Ann. Jubelband, 1874) a proposé une formule (pour une conduite de 7 mill. et de 3 kilomètres de longueur), qui selon notre façon d'exprimer les fonctions donnera: $\frac{i^2}{v} = \alpha + \beta i$, où α et β sont des constantes.

En variant un peu l'expression de Meyer on arrivera peut-être à une concordance satisfaisante entre l'expérience et la formule.

§ 6. Pour étudier le cas considéré — grandes vitesses et grandes sections transversales de la conduite — par la voie expérimentale, nous avons choisi deux conduites, dont l'une d'un diamètre intérieur de 0·5 m, l'autre de 0·38 m. Ces conduites, pour obtenir une ligne horizontale, étaient posées sur des flotteurs sur l'eau. Grâce à cette disposition on a pu aligner les conduites en ligne droite ou en courbe d'un rayon donné. Les conduites étaient en acier, sans dépôts, composées de tronçons de 7·5 m de longueur; les raccords étaient d'un même diamètre, flexibles, en cuir. La longueur de chaque conduite était de 200 mètres environ, mais dans quelques expériences cette longueur était plus petite (de 110 mètres environ).

Pour faire passer l'eau par la conduite on a employé des pompes centrifuges de 300 chevaux-vapeur (environ).

Chaque expérience consistait en deux déterminations: celle de la vitesse et celle de la pente hydraulique correspondante. La vitesse moyenne était mesurée par le débit dans un temps donné. Comme dans nos expériences nous avions des débits allant jusqu'à 1 m³ par seconde, la mesure devenait bien difficile. On a construit deux réservoirs d'une capacité de 50 m³ chacun, au-dessous du niveau de l'eau; le liquide venant de la conduite était dirigé à un moment donné sur le réservoir; et lorsque celui-ci était rempli d'eau, on dirigeait le tronçon final de la conduite hors le réservoir. Ces manipulations très difficiles pour ces grands débits étaient effectuées à l'aide d'une grue.

Pour avoir la vitesse, il a fallu connaître le temps pendant lequel le réservoir était rempli. Le temps était mesuré avec un chronomètre à secondes donnant des lectures précises à $\frac{1}{5}$ seconde. Cette précision était suffisante, parce que la durée de chaque expérience n'était pas moindre à 20—25 secondes; dans ce cas l'erreur possible dans la lecture du temps ne dépassait pas 1% du résultat. Comme dans ce genre d'expériences toutes les mesures ne sont pas plus précises que jusqu'à $\frac{1}{100}$ du résultat final, nous pouvons admettre cette limite d'erreur.

Pour mesurer la pente hydraulique, on a employé des manomètres et des piézomètres. Pour les conduites de 200 mètres nous avons établi deux postes de mesure, au commencement et au milieu de la conduite; pour les conduites d'environ 100 mètres de longueur on a supprimé le poste intermédiaire. La mesure de la pres-

sion était faite simultanément au manomètre et au piézomètre, pour contrôler ces deux données; mais pour la conduite de 200 mètres on a supprimé le piézomètre au commencement de la conduite, vu que la pression surpassait une colonne d'eau de 10 mètres, et la tourelle piézométrique avait seulement cette hauteur.

On a trouvé que la colonne piézométrique oscillait pendant les mesures jusqu'à 2%; la limite d'erreur que donnaient les manomètres ne surpassant pas ce chiffre, on a pu admettre leurs indications comme suffisamment exactes pour ce genre d'expériences. La pression déterminée directement par la lecture des piézomètres et des manomètres était augmentée, pour le calcul des pentes, du rayon de la conduite (pour avoir les chiffres se rapportant à l'axe de la conduite) et diminuée de la hauteur de la vitesse $\left(\frac{v^2}{2g}\right)$, ce qui pour nos vitesses donnait jusqu'à 0.8 m.

La pression observée H diminuée de la hauteur due à la vitesse $\frac{v^2}{2g}$ donnait la pente pour le filet supérieur de la conduite. Pour avoir la pente correspondante au filet central, il fallait ajouter encore $\frac{d}{2}$, c'est-à-dire le rayon de la conduite. L'expression:

$$h' = H - \frac{v^2}{2g} + \frac{d}{2}$$

donnait enfin la pente cherchée $i = \frac{h'}{L}$, qui est donnée dans les tables. Pour les mélanges sableux la pente correspondante au filet central n'était pas exactement la pente moyenne pour une tranche donnée, car le sable s'accumulait surtout dans la partie inférieure de la conduite; mais la correction nécessaire n'était pas grande.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, les pressions étaient déterminées par les indications des manomètres et des piézomètres. Quoique les „tourelles“ piézométriques flottantes dépassassent un peu en hauteur 10 m, elles n'étaient pas suffisamment hautes dans une série d'observations, surtout pour les grandes vitesses; dans ce cas on a fait l'observation à l'aide des manomètres seulement. La lecture au piézomètre contrôlait alors l'indication des manomètres au milieu de la conduite.

§ 7. Nos expériences peuvent être séparées en deux groupes dis-

tinets. Dans le premier nous avons étudié les lois du mouvement de l'eau pure, dans l'autre nous avons recherché celles du mélange sableux. Les résultats obtenus pour l'eau pure pouvaient être comparés à l'aide d'extrapolations avec les résultats donnés par les formules d'autres savants. Dans la plus grande partie de cas nous avons opéré avec une conduite en ligne droite, mais dans deux expériences on a étudié les pentes hydrauliques pour un rayon donné de courbure, et aussi pour une conduite en S , où le rayon de courbure change le signe.

L'autre groupe d'expériences se rapporte, ainsi que nous venons de le dire, aux mélanges sableux. Si l'eau se meut à une vitesse de 3 m à 4 m, les matières solides, grâce à un phénomène hydrodynamique bien connu, peuvent rester en suspension dans le tuyau en quantité donnée, et on peut le transporter avec l'eau. Pour les vitesses indiquées l'eau peut transporter jusqu'à 20 pour 100 de sable pur en suspension, et le mélange conserve le caractère essentiel d'un fluide. On a obtenu le mélange en enfonçant l'aspirateur de la pompe centrifuge dans le lit de la rivière. Pour chaque expérience il a fallu mesurer outre la vitesse et la pente hydraulique encore la quantité de sable en suspension dans le mélange. Cette mesure était difficile; la seule méthode, qui donnait des résultats satisfaisants consistait dans la détermination de la quantité de sable restée au fond du réservoir après l'expérience, lorsque l'eau au-dessus du sable était déjà tout à fait claire.

En tout cas il est nécessaire pour ces expériences que le sable soit pur, dépourvu d'argile; une petite quantité d'argile peut troubler les résultats. Ainsi qu'il a été dit, la longueur de la conduite était de 200 m environ. Dans quelques expériences elle était de 100 m environ.

§ 8. Résultats des mesures.

I. Eau pure.

1. Conduite de 0.38 m en ligne droite.

Expérience		mèt. sec.	Pente par unité de longueur	Durée de l'expérience	Longueur de la conduite
A ₁ ,	vitesse	3.07	0.0380	56.0 sec.	202.68 m
"	B ₁ , "	3.52	0.0427	60.2 "	202.1 "
"	C ₁ , "	4.00	0.0565	56.0 "	100.0 "

2. Conduite de 0·50 m en ligne droite.

		mèt. sec.	Pente par unité de longueur	Durée de l'expérience	Longueur de la conduite
Expérience	A ₂ , vitesse	2·80	0·0376	39·7 sec.	200·0 m
"	B ₂ , "	3·26	0·0387	34·0 "	200·0 "
"	C ₂ , "	4·36	0·0539	22·1 "	111·04 "

II. Mélanges sableux.

1. Conduite de 0·38 m en ligne droite.

	mèt. sec.	Quantité de sable dans l'eau pour 100	Pente par unité de longueur	Durée de l'expérience	Longueur de la con- duite
Exp. A ₁ ', vit.	3 18	12·8	0·0396	53·0 sec.	202·1 m
" B ₁ ', "	3·40	15·0	0·0412	45·0 "	202·1 "
" C ₁ ', "	3·88	11·5	0·0588	36·8 "	100·0 "

La même conduite en ligne courbe¹⁾.

Expérience A, pour une longueur de la conduite 202·1 m. dont 65 m. alignés en droite et le reste en arc de cercle d'un rayon de 22·5 m.

	mèt. sec.	Quantité de sable dans l'eau	Pente par unité de longueur	Durée de l'expérience
Vitesse	3·22	3·0	0·0422	53·1 sec.

Expérience B, pour une longueur 202·1 m. de la conduite courbée en S avec un rayon moyen de courbure ± 30 m.

	mèt. sec.	Quantité de sable dans l'eau pour 100	Pente hydraulique par unité de longueur	Durée de l'expérience
Vitesse	2·76	14·8	0·0496	52·5 sec.

2. Conduite de 0·50 m en ligne droite.

	mèt. sec.	Quantité de sable dans l'eau pour 100	Pente hydraulique par unité de longueur	Durée de l'expérience	Longueur de la con- duite
Exp. A ₂ ', vit.	2·87	12·6	0·0410	38·6 sec.	200·0 m
" B ₂ ', "	3·20	16·7	0·0412	31·6 "	198·77 "
" C ₂ ', "	3·47	13·5	0·0435	28·9 "	198·77 "
" D ₂ ', "	3·60	18·8	0·0460	30·8 "	200·0 "
" E ₂ ', "	3·86	16·7	0·0587	25·8 "	111·04 "

¹⁾ Les expériences A et B n'ont pas été publiées dans les Comptes Rendus.

Toutes les expériences sont représentées dans les tables graphiques annexées au Mémoire. La première table donne les résultats des mesures pour l'eau pure en lignes courbes pour les deux conduites. La seconde représente les courbes pour l'eau et les mélanges sableux dans la conduite de 0.5 m; dans la troisième enfin nous avons les mêmes courbes pour la conduite de 0.38 m.

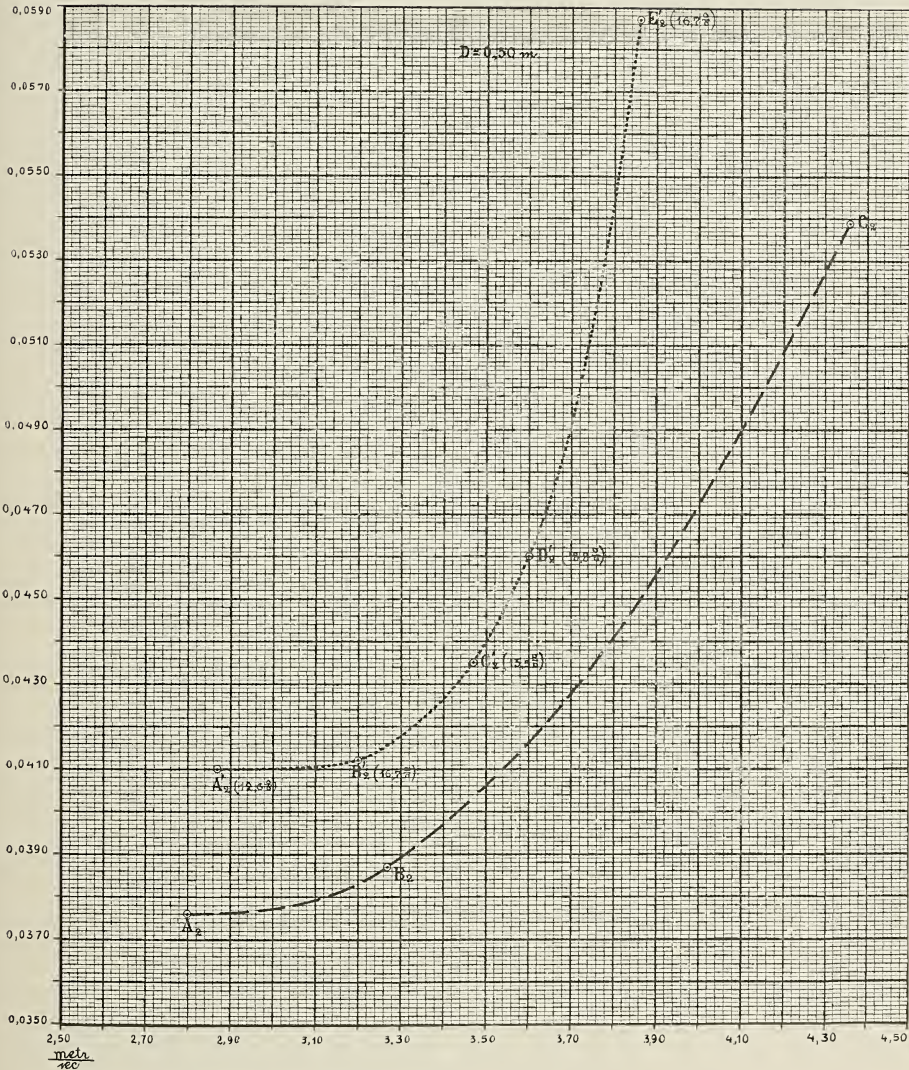
§ 9. Les résultats définitifs des expériences peuvent être formulés, comme il suit:

1. Le mouvement des liquides pour les grandes vitesses et pour les conduites larges ne suit ni la formule de Poiseuille, ni la formule binomiale de Darcy, confirmée pour le pétrole par Merczyng. Les courbes représentées dans les tables ne sont pas des droites, ainsi que le demanderait la théorie de Poiseuille, ni des courbes du second ordre. Si l'on suppose que les expériences peuvent être représentées par des courbes du second degré, un calcul, effectué d'après la méthode des moindres carrés, donne des écarts trop grands pour toutes les quatre courbes. On peut donc supposer que nous avons ici un régime à part, plus compliqué que le régime de Darcy, et que l'influence des tourbillons est dans ce cas encore plus prononcée que dans le cas de Darcy. La pente hydraulique en fonction de la vitesse s'exprime dans notre cas d'une façon plus compliquée que ne la suppose la formule binomiale.

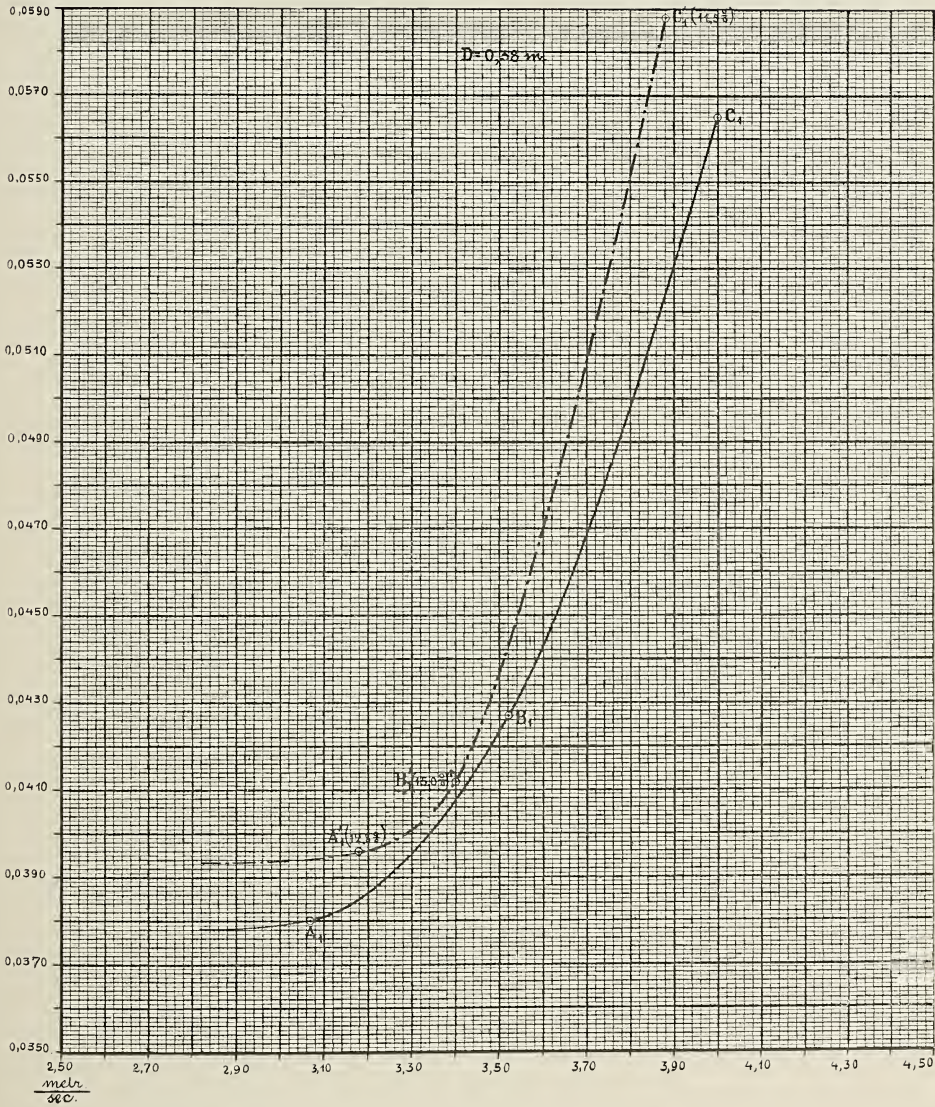
2. Il résulte du caractère à part du régime hydrodynamique pour les grandes vitesses et les grandes sections, que les données expérimentales obtenues pour des vitesses moyennes ne peuvent pas être extrapolées pour notre cas. Par exemple les tables de Darcy, extrapolées jusqu'à 3 mètre/sec, donnent pour une vitesse de 2.80 mètre/sec et pour une conduite de 0.50 m. une pente seulement de 0.0167, tandis que cette pente est en réalité plus que double (0.0376).

3. Nos courbes confirment les résultats de Darcy et de M. Maurice Lévy en ce qui concerne l'influence du diamètre de la conduite: la pente croît pour la même vitesse, si le diamètre devient plus petit.

4. L'influence du sable en suspension dans l'eau en mouvement n'a pas d'influence sur le caractère général du phénomène; cependant la pente est plus grande que pour l'eau pure. Pour des quantités de sable allant jusqu'à $\frac{1}{6}$ de volume de l'eau (presque $\frac{1}{3}$ de la masse) la pente augmente seulement de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{10}$ du résultat pour l'eau pure.



H. Merezyn.



H. Merczyng.

5. L'influence de la courbure de la conduite est très prononcée. La veine liquide à grande section et à grande vitesse tend à prendre un alignement en droite.

En résumé, nos expériences prouvent que dans le cas étudié nous avons un régime encore plus complexe que le régime de Darcy.

24. M. A. BOLLAND. O aloinowej reakcyi oksyhemoglobiny. (*Über die Aloinreaktion des Oxyhämoglobins*). (*Sur la réaction d'aloïne avec oxyhéoglobine*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Das Aloin, der wirksame Bestandteil des Aloë, gibt in alkoholischer Lösung mit Terpentinöl in Gegenwart von Hämoglobin eine rosenrote, bezw. violettrote Färbung, welche zuerst von Klunge¹⁾ beobachtet wurde. Diese Blutaloinreaktion wurde von Rossel²⁾ zum Blutnachweis im Harn, sowie in Auswurfstoffen empfohlen. Zum Blutnachweis für forense Zwecke empfiehlt sie Schaer in seinen „Bemerkungen über Blutreaktionen mit Guajakharz und Aloin“³⁾, nachdem er sich mit den Aloëreaktionen in zwei Abhandlungen⁴⁾ ausführlich befaßt hat. In den „Bemerkungen“ schlägt er vor, statt der Aloëlösung eine Lösung von Aloin auch in Chloralhydrat anzuwenden und weist auf die Vorteile dieser Blutreaktion hin. Mit bezug auf die Guajakreaktion empfiehlt Schaer bei der Ausführung der Blutaloinreaktion die Anwendung derselben Vorsichtsmaßregeln, die bei der Blutguajakreaktion eingehalten werden müssen. Demzufolge habe ich in meiner Abhandlung „Über die Guajakreaktion des Oxyhämoglobins“⁵⁾ bei der Besprechung der chemischen Reaktionen des Blutes, welche in der gerichtlichen Analyse Verwendung finden können, bereits angedeutet, daß die Aloinreaktion als ganz analoge Reaktion der Guajakreaktion betrachtet wird und daß die Deutung beider Reaktionen gemeinschaftliche Fehlerquellen haben soll. Beim Studium der Aloinreaktion interessierten mich — ähnlich

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie, 1882 u. 1883.

2) Ibidem 1901.

3) Zeits. f. anal. Chemie 1902.

4) Arch. d. Pharm. 1900.

5) Bull. Acad. Crac. 1907 — III.

wie damals — folgende Fragen, auf welche ich in der oben erwähnten Literatur keine Antwort finden konnte:

1) Ob es gewisse Eisenverbindungen gibt, welche mit alkoholischer Aloinlösung unmittelbar nicht reagieren, sondern — ähnlich wie Blut — erst nach Zugabe des Terpentinöls;

2) Ob die dadurch entstandene Zweideutigkeit bei den Blutbestimmungen mit Hilfe der Zitronensäure (wie ich dies bei der Guajakreaktion vorgeschlagen habe) behoben werden kann;

3) Ob die Zitronensäure bei Blutbestimmungen neben denjenigen Eisenverbindungen, die direkt mit Aloin reagieren, mit Vorteil anwendbar wäre.

Dieselben Fragen beschäftigten mich bei dem oben zitierten Studium der Guajakreaktion des Hämoglobins; die experimentelle Beantwortung derselben geschah genau auf dieselbe Weise wie dort. Mit bezug auf jene Abhandlung werde ich heute nur die wichtigeren Ergebnisse des Studiums über die Aloinreaktion des Hämoglobins mitteilen.

Experimenteller Teil.

I.

Nach Schaers Vorschlag wurde eine Lösung von 1 gr Aloin (Mercks) in 1 Liter 90%-igen Alkohol verwendet. Meine ursprüngliche Hämoglobinlösung enthielt 0·007 gr Hämoglobin (Mercks) in 1 cm³; außerdem wurde noch eine zehnfach verdünnte Lösung verwendet ($\frac{\text{Hämoglobin}}{10}$); das Terpentinöl war ein rohes, genügend insoliertes und ozonisiertes Produkt.

Bei Anwendung von 1 cm³ Aloinlösung und 1 cm³ Terpentinöl liegt das Substanzminimum, welches überhaupt eine sichtbare Reaktion hervorzurufen imstande ist, zwischen 0·5—0·75 cm³ der zehnfach verdünnten Hämoglobinlösung; dies entspricht 0·00035—0·00053 gr, im Durchschnitt 0·00044 gr Hämoglobin in einer Verdünnung von 1:6000. Bei Anwendung von 5 cm³ Aloinlösung waren 2 cm³ der zehnfach verdünnten Hämoglobinlösung nötig, um eine sichtbare Reaktion zu erzeugen. Dies entspricht gleichfalls einer Verdünnung von 1:6000, welche als äußerste Verdünnungsgrenze anzusehen ist; da jedoch bei Anwendung größerer Mengen von Aloinlösung größere Hämoglobinvolumina nötig sind, erscheint es zweckmäßig, mit kleineren Mengen der Aloinlösung zu arbeiten.

Was die anzuwendende Terpentinölmenge anbelangt, so ist bei der Aloinreaktion, ähnlich wie bei der Guajakreaktion, ein Überschuß des Terpentinöls nicht anzuwenden, da dieser die Empfindlichkeit der Reaktion infolge der Vermehrung des Gesamtvolums ungünstig beeinflusst. Demzufolge arbeitete ich stets mit 1 cm³ Terpentinöl.

Im allgemeinen läßt sich — was die Blotaloinreaktion anbelangt — folgendes hinzufügen:

Die rosenrote, zuweilen auch violettrote Färbung der Flüssigkeit unterhalb der Terpentinölschichte tritt nicht im ersten Augenblick, sondern nach einer Weile auf. Die Färbung ist sehr charakteristisch, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit nicht allzu rot, bezw. rotbraun gefärbt war; ich würde deshalb vorschlagen, in Fällen, in welchen die untersuchte Flüssigkeit zu viel Farbstoff enthält, die Flüssigkeit bis zur hellgelben Farbe zu verdünnen; war Hämoglobin Ursache der ursprünglichen Färbung, so erscheint trotz der Verdünnung die unzweideutige Aloinreaktion.

Die erhaltenen Aloinreaktionen sind oft sehr dauerhaft, jedenfalls dauerhafter als die Guajakreaktionen; die rosenrote Färbung blieb zuweilen auch 24 Stunden unverändert.

Die Aloinlösung gibt mit Hämoglobin ohne Terpentinöl auch nach längerem Stehen gar keine Farbenreaktion.

II.

In meiner Abhandlung „Über die Guajakreaktion des Oxyhämoglobins“ habe ich mitgeteilt, daß die heutzutage empfohlenen und angewandten Extraktionsflüssigkeiten für Blutflecke wie Chloralhydrat. Essigsäure aber auch sogar Ammoniak derartige Ferroverbindungen enthalten können, welche sich der Guajaktinktur gegenüber genau wie Hämoglobin verhalten, also mit der Tinktur direkt nicht reagieren, sondern erst nach Zusatz von Terpentinöl die bekannte Blaufärbung hervorrufen und dadurch die Brauchbarkeit und Unzweideutigkeit der Guajakreaktion bei Blutuntersuchungen für gerichtliche Zwecke in Frage stellen. Ich habe die Wirkungsweise derartiger Ferroverbindungen in jener Abhandlung mit Hilfe des Ferroammonsulfates studiert und habe auch beim Studium der Aloinreaktion dasselbe Salz verwendet.

Es wurde 0.3079 gr Merck'sches chemisch reines krist. Eisen-

ammonsulfat in 250 cm³ gelöst; jeder cm³ enthielt also 0·00123 gr dieses Salzes = 0·000176 gr Fe'' in Oxydulform.

Dieses Salz liefert tatsächlich eine Aloinreaktion, welche die Blutaloinreaktion vortäuschen und zu gleichen Mißverständnissen führen kann, wie dies bei der Guajakreaktion der Fall war. Es wurde bei dieser Reaktion, ähnlich wie bei der Guajakreaktion, gefunden, daß die Reaktionsintensität (welche auch bei dieser Reaktion eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit ist) mit der wachsenden Menge des vorhandenen Ferrosalzes nur bis zu einer gewissen Grenze wächst, oberhalb deren die Reaktionsintensität mit der wachsenden Menge des vorhandenen Ferrosalzes sinkt; bei Anwendung von 1·7 cm³ obiger Ferroammonsulfatlösung, d. i. 0·0003 gr Fe'' ist kaum (mit 1 cm³ Aloinlösung) eine Spur, bei Anwendung von 1·8 cm³ (= 0·00032 gr Fe'') gar keine Reaktion zu sehen.

Da nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse über die Aloinfärbungen diese als Oxydationsprodukte des Aloins anzusehen sind und sowohl das Hämoglobin wie die Ferroverbindungen als katalytisch wirkende Substanzen zu betrachten wären — glaube ich auf grund obiger Tatsachen die Vermutung wiederholen zu dürfen (welche ich in bezug auf die analogen Verhältnisse beim Studium über die Guajakreaktion auszusprechen mir erlaubte), daß bei Anwendung größerer Mengen des Ferrosalzes nur ein Teil desselben als Katalysator fördernd für die Reaktion zur Wirkung gelangt, während der restliche Teil — der zu fördernder Wirkung nicht gelangt — als Reduktionsmittel hemmend auf die Reaktion einwirkt. Dies dürften — meiner Ansicht nach — die Gründe sein, denen zufolge oberhalb einer gewissen Grenze mit der wachsenden Menge des Ferrosalzes die Reaktionsintensität sinkt und denen zufolge 1 cm³ Aloinlösung durch 1·8 cm³ obiger Ferrosalzlösung überhaupt nicht gerötet wird. Eine Bestätigung meiner Ansicht sehe ich in dieser Tatsache, daß bei Anwendung größerer Menge Aloinlösung, größere Ferrosalzmengen die Reaktion hervorrufen. Wenn Schaer in seiner Abhandlung¹⁾ ausdrücklich betonen mußte, daß er mit Hilfe von Ferrosalz und Superoxyd keine Aloinreaktion erhalten konnte, so vermute ich, daß er zu große Quantitäten Ferrosalz angewendet hat.

¹⁾ Arch. f. Pharm. 1900.

Das Substanzminimum der Ferrosulfatlösung, welches die Reaktion hervorruft, beträgt 0.3 cm^3 der zwanzigfach verdünnten, ursprünglichen Lösung; dies entspricht $0.00000264 \text{ gr Fe}''$. Bei Anwendung dieses Minimums erschien die Aloinreaktion als prächtig tiefviolette Färbung von langer Haltbarkeit; violette Färbungen habe ich gleichfalls gesehen, auch bei Anwendung größerer Mengen Ferrosalz, jedoch nur im ersten, kurz dauernden Reaktionsstadium, nach welchem die violette Färbung in eine rote umschlug. Da bei Anwendung großer Ferrosalzmengen gelbe, bezw. gelbbraune Färbungen erhalten werden, Färbungen die auch aus der rosenroten Aloinfärbung nach längerem Stehen entstehen, glaube ich die Ansicht aussprechen zu können, daß die Aloinreaktion in 3 Stufen verläuft, und zwar charakterisiert sich die erste Stufe durch ein violettes, die zweite durch ein rosenrotes, die dritte durch ein gelbes, bezw. gelbbraunes Oxydationsprodukt.

In den Grenzen, in denen das Ferrosalz überhaupt zur Erzeugung der Aloinreaktion anzuwenden ist, kann die erste, aber auch die erste und die zweite Reaktionsstufe je nach der angewandten Ferrosalzmenge so schnell verlaufen, daß sie als Farbenreaktion nicht zu erkennen ist.

Wenn ich schließlich das zur Erzeugung der Aloinreaktion erforderliche Substanzminimum des Ferrosalzes mit dem Substanzminimum des Hämoglobins vergleiche, komme ich zu der Vermutung, daß die Blutaloinreaktion nicht dem Molekül des Hämoglobins überhaupt, sondern dem dort vorhandenem Eisen zuzuschreiben ist. Das Fe'' -minimum beträgt in beiden Fällen zirka $2 \cdot 10^{-6} \text{ gr Fe}$.

III.

Um mittels der Aloinreaktion das Hämoglobin neben denjenigen Ferroverbindungen nachweisen zu können, welche ähnlich wie Hämoglobin die Aloinlösung erst nach Terpentinölzusatz röten, sollte — wie bei der Guajakreaktion — dem Systeme eine Substanz hinzugefügt werden, welche die Reaktionsfähigkeit der Ferroverbindungen lähmen würde, ohne diejenige des Hämoglobins wesentlich zu beeinträchtigen. Es wurde hier, ähnlich wie dort, die Zitronensäure für diesen Zweck in Anspruch genommen. Es wurden 5.7918 gr krist. Zitronensäure Mercks zu 500 cm^3 Wasser ge-

löst; jeder cm^3 enthielt 0.0116 gr Zitronensäure $\left(\frac{\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7}{1}\right)$. Au-

ßerdem wurde noch eine zwanzigfach verdünnte Lösung $\left(\frac{\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7}{20}\right)$

verwendet, von der 1 cm^3 0.00058 gr krist. Zitronensäure enthielt.

Die hier durchgeführten Versuche wurden auf dieselbe Weise angestellt, wie dies bei der Guajakreaktion beschrieben wurde, und deshalb sollen sie hier speziell nicht mitgeteilt werden. Es ergab sich bei Anwendung verschiedener Mengen des Ferrosalzes und der Zitronensäure und bei Anwendung von 1 cm^3 Aloinlösung und 1 cm^3 Terpentinöl, daß durch Zusatz von 2.6 cm^3 der $\frac{\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7}{20}$

die Aloinreaktion, welche durch Ferroverbindungen überhaupt zu erzielen wäre, als charakteristische rosenrote Farbenreaktion nicht auftreten kann. Diese 2.6 cm^3 $\frac{\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7}{20}$ lähmten die Reaktionsfähig-

keit sämtlicher Ferrosalmengen in den Grenzen von 1.7 cm^3 der ursprünglichen Lösung und 0.3 cm^3 einer zwanzigfach verdünnten. Außerhalb dieser Grenzen ist die Anwendung der Zitronensäure unnötig, da — wie oben mitgeteilt — außerhalb dieser Grenzen bei Anwendung von 1 cm^3 Aloinlösung auch ohne Zitronensäure keine Aloinreaktion (Farbenreaktion) auftritt.

Nun sollte festgestellt werden, wie obige 2.6 cm^3 $\frac{\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7}{20}$ die Blutaloinreaktion beeinflussen. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Mengen Hämoglobinlösung mit 2.6 cm^3 $\frac{\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7}{20}$, 1 cm^3 Aloinlösung und 1 cm^3 Terpentinöl vermischt, es stellte sich jedoch heraus, daß die Zitronensäure nicht nur die Empfindlichkeit der Blutaloinreaktion nicht verringert, sondern diese um das Doppelte steigerte, indem die Hälfte der früher angegebenen Menge und zwar nur 0.0002 gr Hämoglobin in einer Verdünnung von 1:24.000 eine wahrnehmbare, rosenrote Färbung liefert.

Da die Zitronensäure die Reaktionsfähigkeit der Ferroverbindungen der Aloinlösung gegenüber lähmt, während sie die Reaktionsfähigkeit des Hämoglobins steigert, wurde das Verhalten der Gemische von Ferroverbindungen und Hämoglobin in Gegenwart von 2.6 cm^3 $\frac{\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7}{20}$ studiert.

Im allgemeinen muß bemerkt werden, daß bei der Aloinreaktion die Anwesenheit der Ferroverbindungen die Empfindlichkeit der Blotaloinreaktion beeinträchtigt. Es konnten jedoch noch 0·0003 gr Hämoglobin stets erkannt werden, auch neben 1·7 cm³ der ursprünglichen Ferrosalzlösung und in Gegenwart von 2·6 cm³ der $\frac{C_6H_8O_7 \cdot 20}{20}$

Diese Versuche berechtigen mich, für Untersuchungen von Blut auch neben aloinrötenden Ferroverbindungen mittels der Schaer'schen Aloinreaktion folgenden Vorgang vorzuschlagen:

Das corpus delicti wird mit 1 cm³ konz. NH₃ durch 24 Stunden befeuchtet, der Ammoniak an der Luft verdunsten gelassen, mit 3—4 cm³ H₂O aufgenommen, auf ein kleines Volum eingedampft, mit 2·6 cm³ einer 0·06%-igen Zitronensäurelösung angesäuert; nachher wird 1 cm³ einer 0·1%-igen Aloinlösung und 1 cm³ Terpentinöl zugesetzt. Erscheint nach 10—15' die Aloinfärbung, so ist sie dem Hämoglobin mit Ausschluß der bewußten Ferroverbindung zuzuschreiben.

IV.

Anhangsweise mögen noch folgende Versuche mitgeteilt werden:

Die durch Eisenammonsulfat erzeugte, rosenrote Färbung wird durch nachherigen Zusatz von Zitronensäure nicht zerstört; im Gegenteil konnte ich beobachten, daß durch einen nachträglichen Zusatz dieser Säure die Färbung schöner und deutlicher hervortritt.

Eisenchloridlösung gibt mit der Aloinlösung auch ohne Terpentinöl die Aloinreaktion. Bei Anwendung von 2 cm³ der Aloinlösung und 1—2 cm³ einer Eisenchloridlösung (0·007 gr in 1 cm³) wurden sofort braune Färbungen bemerkt, die jedoch durch Zusatz entsprechender Mengen Zitronensäure in hellgelb übergeführt wurden.

Bei Anwendung von nur 0·1 cm³ obiger Lösung wurde eine rosenrote Färbung erzielt, die durch nachträglichen Zusatz von Zitronensäure schöner und deutlicher wurde. Ebenso schöne, deutliche und dauerhafte Färbungen resultierten, wenn anstatt 0·1 cm³ der ursprünglichen Eisenchloridlösung 1, 0·5 und 0·1 cm³ einer zehnfach verdünnten Eisenchloridlösung verwendet wurden.

Das in diesem letzten Abschnitte beschriebene Verhalten der

Aloinreaktion weicht von dem der Guajakreaktion ab; die Zitronensäure versagt also ihre Dienste in Gegenwart von Eisenverbindungen, die direkt mit der Aloinlösung ohne Terpentinöl die Aloinreaktion geben, was bei der Guajakreaktion nicht der Fall war; das ganze übrige Verhalten der Aloinreaktion weist die vollste Analogie mit der Guajakreaktion auf.

Ich glaube durch Einführung der Zitronensäure bei der Aloinreaktion die letzte, durch gewisse Ferroverbindungen so oft verursachte Zweideutigkeit und Unsicherheit behoben zu haben, wodurch die Aloinreaktion als sichere, sehr empfindliche Blutreaktion auch in Gegenwart von Ferroverbindungen besonders für die forense Analyse anzuwenden wäre.

Tarnopol, Laboratorium der Staats-Oberrealschule, im März, 1907.

25. M. K. KLING. O aldehydzie para-tolylooctowym i jego pochodnych. (*Über den Para-totylazetaldehyd und seine Derivate*). (*Sur l'aldéhyde para-tolylacétique et ses dérivés*). Mémoire présenté par M. B. Radziszewski m. c.

Der zum erstenmal von Canizzaro¹⁾ erhaltene und von Radziszewski²⁾ näher beschriebene Phenylazetaldehyd legte den Gedanken nahe, die Darstellung des bis nun unbekannten p-Tolylazetaldehyds zu versuchen.

Die gewöhnliche — von den genannten Forschern benutzte — Methode der trockenen Destillation eines Gemenges der Kalziumsalze der p-Tolylessigsäure und Ameisensäure unter gewöhnlichem Drucke, ergab keine befriedigenden Resultate. Erst bei Verwendung der Bariumsalze und bei Destillation im Vakuum wurde die Ausbeute derart verbessert, daß die zur Charakterisierung des neuen Individuums nötige Menge erhalten wurde.

Zwar haben in den letzten Jahren K. Auwers und G. Keil³⁾ Versuche angestellt, um den für ihre Zwecke nötigen Aldehyd — nach der von Erlenmeyer und Lipp⁴⁾ zur Darstellung des Phenyl-

¹⁾ S. Cannizzaro, Ann. **119**, 254.

²⁾ B. Radziszewski, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 372.

³⁾ K. Auwers und G. Keil, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3904 und 3909.

⁴⁾ E. Erlenmeyer u. A. Lipp, Ann. **219**, 180 und 185.

azetataldehyds benutzten Methode — zu erhalten, „jedoch entstanden von diesem Aldehyd nur stets geringe Mengen“, so daß sie auf jede nähere Charakteristik dieses Körpers verzichteten.

Als Ausgangsmaterial diente das aus der Fabrik Kahlbaum in Berlin bezogene p-Xylol, welches nach Radziszewski¹⁾ und Schramm²⁾ in das p-Xylylbromid und dieses durch Einwirkung alkoholischer Cyankaliumlösung in p-Xylylecyanid³⁾ übergeführt wurde.

Das Nitril wurde nach zwei Methoden verseift. Die erste, welche der von Staedel⁴⁾ für Phenylelessigsäure gebrauchten und auf Einwirkung verdünnter Schwefelsäure beruhenden analog ist, erwies sich als weniger praktisch als die von Ruhemann⁵⁾ empfohlene, nach der das Nitril mit einem konzentrierten, alkoholischen Kali drei Stunden lang erwärmt wird. Nach dem Verjagen des Alkohols löst man das Reaktionsprodukt in Wasser und fällt mittels Salzsäure die p-Tolylessigsäure aus. Dabei erwies sich dreistündiges Verseifen als nicht hinreichend und ungefähr fünfstündiges Erwärmen mit Kalilauge als notwendig. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt und in das Bariumsalz übergeführt. Das getrocknete Salz wurde mit einem Überschuß von ameisensaurem Barium (das Doppelte der theoretisch berechneten Menge) innig vermischt und portionsweise (30—40 g) unter vermindertem Druck (17—50 mm) destilliert. Das Destillat stellt eine schwere, orange-gelbe Flüssigkeit mit grüner Fluoreszenz dar. Unter den Reinigungsmethoden des Rohproduktes erwies sich die Destillation mit Wasserdämpfen als die zweckmäßigste. In der Vorlage, welche zur Verhinderung der Oxydation von einem schwachen Kohlensäurestrom durchströmt war, sammelten sich schwere, fast farblose Tropfen von einem den Aldehyden eigentümlichen Geruche und eine Wasseremulsion des obigen Aldehyds. Die Anwesenheit des Aldehyds wurde mit Tollens'schem⁶⁾ Reagens konstatiert. In dem Destillationskolben blieb eine orange-braune, zähe Flüssigkeit zurück, welche sogar in einer Kältemischung nicht erstarrte. Das Produkt der Destillation mit Wasserdämpfen, das beim Stehen an ei-

¹⁾ B. Radziszewski, Ber. d. d. chem. G s. **15**, 1747.

²⁾ J. Schramm, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1276.

³⁾ M. Senikowski, Monatsh. f. Chem. **9**, 854.

⁴⁾ W. Staedel, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1949.

⁵⁾ A. Ruhemann, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3965.

⁶⁾ B. Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1950; **15**, 1635.

nem kalten Orte in weiße, zentrisch gruppierte Nadeln erstarrte, wurde zwecks Reinigung in Äther gelöst, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nachher unter vermindertem Druck destilliert, wobei im Destillationsgefäße eine orange gefärbte Flüssigkeit zurückblieb. Die Menge derselben war bedeutend größer bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder bei längerer Destillation, was die Vermutung nahe legte, daß die zähe Flüssigkeit aus den Polymerisationsprodukten des Aldehyds bestand.

Der auf diese Weise gereinigte Aldehyd stellt einen weißen, schwer kristallisierbaren Körper dar, der eine Neigung zu starken Überkältungen besitzt und sogar keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist. Schon beim Feststampfen in Kapillarröhrchen wird die Substanz ein wenig durchsichtig; bei langsamem Erwärmen beginnt sich etwas über 40°C ein Meniskus zu bilden und die Substanz schmilzt unscharf in den Grenzen von einigen Graden.

Was den Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke anbelangt, muß hervorgehoben werden, daß bei der Destillation größerer Quantitäten ein Teil des Aldehyds unangegriffen bei $221\text{--}222^{\circ}\text{C}$ übergeht. Nachher wird die Flüssigkeit gelblich und der Siedepunkt steigt immer höher.

Unter vermindertem Druck läßt sich der Siedepunkt ganz genau bestimmen und beträgt bei 17 mm Druck 109°C .

Der p-Tolylazetaldehyd ist sehr leicht in Äther, mäßig in Chloroform und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Ligroin löslich und in Wasser fast unlöslich.

Beim Stehen an der Luft oxydiert er ziemlich langsam zu p-Tolylessigsäure.

Er besitzt einen charakteristischen, mit der Verdünnung veränderlichen Geruch. Geschmolzen und erwärmt besitzt er einen scharfen Aldehydgeruch, in bedeutender Verdünnung hingegen einen angenehmen, an Flieder erinnernden Geruch.

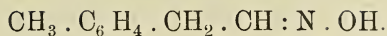
Mit Natriumbisulfit gibt er das in Wasser ziemlich schwerlösliche Salz der entsprechenden Oxysulfosäure.

I. 0.1796 g Subst.: 0.5288 g CO_2 , 0.1191 g H_2O .

II. 0.2365 g Subst.: 0.6950 g CO_2 , 0.1578 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. C 80.60%, H 7.52%, O 11.88%.

Gef. $\left\{ \begin{array}{lll} \text{I.} & \text{„} & 80.33\%, & \text{„} & 7.46\%, & \text{„} & 12.12\%. \\ \text{II.} & \text{„} & 80.21\%, & \text{„} & 7.61\%, & \text{„} & 12.18\%. \end{array} \right.$

p-Tolylazetaldoxim.

Der p-Tolylazetaldehyd wurde nach der bekannten Methode ¹⁾ im Kohlensäurestrom ²⁾ oximiert und das Rohprodukt aus Äther umkristallisiert. Es bildet schöne, farblose, flache Prismen, die bei 126–126·5° C schmelzen.

Es ist leicht in Äther, Chloroform, mäßig in Benzol und Ligroin löslich und in Wasser fast unlöslich.

0·1637 g Subst.: 14·39 cm³ N₂; *t* = 18° C; *b* = 738 mm.

C₉ H₁₁ NO Ber. N 9·42%.

Gef. „ 9·69%.

Thiosemikarbazon des p-Tolylazetaldehyds.

Das zur Darstellung des Thiosemikarbazons nötige Thiosemikarbazid wurde nach der gewöhnlichen Methode von Freund und Schander ³⁾ aus saurem Hydrazinsulfat und Kaliumsulfocyanat erhalten.

1 Mol. Aldehyd in Alkohol gelöst wurde mit konzentrierter, ziemlich warmer, wässriger Lösung von 1 Mol. Thiosemikarbazid versetzt. Nach 28-stündigem Stehen in Zimmertemperatur wurde der Alkohol verjagt und es schied sich ein ziemlich gelb gefärbtes Rohprodukt ab. Die gelbe Farbe verschwindet beim Waschen des Rohproduktes mit Äther, in welchem der Karbazon schwer löslich ist. Nachher wurde es aus einem 50% Alkohol umkristallisiert; es bildet kleine, rhombische Schuppen, die in Chloroform, Azeton und heißem Alkohol leicht, dagegen in kaltem Alkohol, in Äther und Benzol schwerer löslich sind, fast unlöslich dagegen in Wasser.

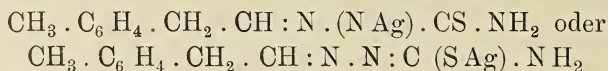
Das Thiosemikarbazon wurde nicht analysiert, sondern direkt in das:

¹⁾ H. Meye, Anal. u. Konst. org. Verb. 422.

²⁾ J. Petraczek, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2783.

³⁾ Freund und Schander, Ber. d. d. chem. Ges., 29, 2500; Schander, Dissert. Berlin 1896, S. 17; ferner H. Meye, Anal. u. Konst. org. Verb., 433; L. Marchlewski, Teorye i met. bad. wsp. chem., org. 45.

Silbersalz des Thiosemikarbazons des p-Tolylazetaldehyds



übergeführt.

Dieses wird aus der alkoholisch-wässrigen Lösung des Thiosemikarbazons mit Silbernitrat gefällt. Es stellt einen weißen, käsigem Körper dar, der nach dem Abfiltrieren mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator unter Vermeidung des Lichtes getrocknet wurde.

0.1166 g Subst.: 0.0388 g Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S Ag}$ Ber. Ag 34.34%.

Gef. „ 34.13%.

p-Tolyläthylalkohol.



Um den Aldehyd näher zu charakterisieren, unterwarf ich ihn der Reduktion in der Voraussetzung, den entsprechenden primären — im vorigen Jahre zum erstenmal von K. Ciesielski¹⁾ beschriebenen — Alkohol zu erhalten. Die Reduktion wurde auf elektrolytischem Wege unter Benützung der Schwefelsäure als Elektrolyt, Alkohol als Lösungsmittel und Aldehyd als Depolarisator durchgeführt.

Um größere Mengen des Alkohols zu erhalten, unterwarf ich statt des schwer zugänglichen Aldehyds die leicht zu beschaffende p-Tolylessigsäure der elektrolytischen Reduktion nach der Methode von C. Mettler²⁾.

Im Kathodengefäße befand sich eine Lösung von 30 g Schwefelsäure, 70 g Alkohol und 25 g p-Tolylessigsäure; in dem Anodengefäße 30% wässrige Schwefelsäure.

Die Ausbeute der Reaktion war in hohem Grade durch sorgfältige Präparierung der Kathodenoberfläche wesentlich beeinflusst. Diese war aus Bleiblech von 90 cm² Oberfläche, die — um die aktive Oberfläche zu vergrößern — mittels Messer geritzt war, angefertigt. Sodann wurde die Kathode mit einer Schichte von Blei-

¹⁾ K. Ciesielski, Bull. int. de l'Acad. d. sc. d. Cracovie, 1906, 274.

²⁾ C. Mettler, Ber. d. d. chem. Ges., 38, 1745–1753 und 2810; ferner Zeitschrift f. Elektrochem., 12, 886.

schwamm bedeckt, indem man sie in verdünnter Schwefelsäurelösung abwechselnd der Oxydation und Reduktion unterwarf.

Stromdichte: 2·6 Amp/qdm,

Temperatur: 20—40° C,

Strommenge: 60 Amp.-Stunden.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nachher destilliert.

Der Siedepunkt erwies sich als bedeutend höher als der von Ciesielski (220—221° C) angegebene. Er betrug 244—245° C. In Anbetracht eines so großen Unterschiedes der Siedepunkte muß man annehmen, daß Ciesielski mit einem Gemisch von primärem und sekundärem Alkohol nach der Methode der Einwirkung der salpetrigen Säure auf primäre Amine, welche bei hochmolekularen Aminen gleichzeitig die primären und sekundären Alkohole liefert, arbeitete. Bei der obigen Methode dagegen ist die Bildung des sekundären Alkohols ausgeschlossen.

Weitere Untersuchungen über analoge o- und m-Aldehyde sollen den Gegenstand einer späteren Arbeit bilden.

Lemberg. Aus dem chem. Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Radziszewski.

26. M. M. SIEDLECKI m. c. *O budowie i rozwoju Caryotropha mesnili.* (*Über die Struktur und die Lebensgeschichte von Caryotropha mesnili*). (*Étude de la structure et du cycle évolutif de Caryotropha Mesnili*). Mémoire présenté à la séance du 6. Mai 1907.

(Planche XIII—XV).

In einer kurzen vorläufigen Mitteilung, die wir im Jahre 1902 in diesem Bulletin publiziert haben, wurden nur die wichtigsten Momente aus der Entwicklung von *Caryotropha mesnili*, einer neuen, von uns gefundenen Coccidie, angegeben. In der vorliegenden Abhandlung beabsichtigen wir, den Zeugungskreis dieses interessanten Tieres näher zu besprechen und bei dieser Gelegenheit die Aufmerksamkeit auf einige cytologisch und biologisch wichtige Einzelheiten zu lenken; wir wollen auch bei dieser Gelegenheit einige frühere Anschauungen ergänzen oder modifizieren.

Gegenstand und Methode der Untersuchung.

Caryotropha mesnili lebt im Innern der frei in der Leibeshöhle von *Polymnia nebulosa* Mont. schwebenden und zu Bündeln geordneten Spermatogonien und Spermatocyten. Wir haben Polymnien aus dem Golf von Neapel, von Triest und von Wimereux am Kanale La Manche untersucht. Eine stärkere Infektion haben wir jedoch nur bei den aus Neapel stammenden Tieren gefunden; in dieser Gegend scheint *Caryotropha* sehr häufig vorzukommen, denn dort ist durchschnittlich jedes dritte Wirtstier infiziert. In anderen *Terebelliden* haben wir niemals unser Coccidium gefunden; es wird auch von de St. Joseph nicht angegeben. Es ist wohl möglich, daß *Caryotropha* ein charakteristisches Merkmal der Fauna des Golfs von Neapel darstellt.

Man findet *Caryotropha* nur und ausschließlich in diesen *Polymnien*, in denen die Leibeshöhle mit männlichen Geschlechtszellen erfüllt ist. Trotz eifrigen Suchens haben wir niemals dieses Coccidium bei Exemplaren gefunden, bei denen die Leibeshöhle nur die weiblichen Geschlechtsprodukte enthielt; der Zeugungskreis belehrte uns zugleich, daß *Caryotropha* nur in den Spermatogonien sich entwickeln kann. Da jedoch die geschlechtsreifen Tiere in vier Monaten des Jahres, nämlich vom Januar bis April (nach Lo Biancos Angaben) am häufigsten sind, so erscheint diese Zeit auch zum Studium der Parasiten am günstigsten.

Das Herausholen der Parasiten aus der Leibeshöhle der Wirtstiere gestaltet sich sehr einfach; es genügt mit einer scharfen Schere einen Schlitz in der Wand des Körpers zu machen, und man bekommt, wenn dabei der Darm unverletzt geblieben ist, die Coccidien ganz rein in ihrem natürlichen Medium, d. i. in von Blut umspülten Spermatogonienbündeln. Auf diese Weise gewinnt man lebende Untersuchungsobjekte, und, wenn man sie auf Deckgläschen gleichmäßig aufstreicht und sogleich fixiert, auch die schönsten Präparate ganzer Tiere. Diese beiden Untersuchungsmethoden lassen uns aber im Stich, wenn es sich um Untersuchung aller Einzelheiten der Struktur handelt; die *in toto* gemachten Präparate sind in den meisten Fällen zu dick und zu wenig durchsichtig; die lebenden Tiere dagegen scheinen sehr empfindlich zu sein und eignen sich deshalb gar nicht zu Kulturen in feuchten Kammern. Ein in seinem natürlichen Medium sich befindendes Coccidium ist immer von den manchmal beweglichen Geschlechtszellen des Wirtstieres um-

geben; dieser Umstand erschwert sehr die Beobachtung des lebenden Tieres und hat uns oft verhindert, einige auf den Präparaten gefundene Stadien auch auf lebensfrischem Materiale zu kontrollieren.

Die besten Resultate erhielten wir bei der Untersuchung der Schnittserien durch den fixierten und in Paraffin eingebetteten Inhalt der Leibeshöhle der Wirtstiere. Zu diesem Zwecke wurden die Würmer vorsichtig der Länge nach aufgeschnitten und die in Tropfen austretende Flüssigkeit sogleich in ein Röhrchen mit Fixierungsflüssigkeit aufgefangen, wo sie sofort gerann und sich in Form eines flockigen Niederschlages am Boden des Gefäßes absetzte. Nach einiger Zeit, je nach den Eigenschaften der Fixierungsflüssigkeit wurde diese vorsichtig abgegossen und der ausgezeichnet fixierte Niederschlag weiter behandelt. Das Waschen, das Durchführen durch Alkohole von sehr langsam steigender Konzentration bis zum absoluten geschah immer durch Dekantieren oder Zentrifugieren des Niederschlages. Aus dem absoluten Alkohol wurden die Objekte entweder durch Chlorophorm und Benzol direkt in leicht schmelzbares Paraffin übertragen und nach zwei- bis dreimaligem Wechseln desselben durch Eintauchen des Röhrchens in kaltem Wasser darin eingebettet; oder es wurde zuerst die ganze Masse der Parasiten samt den Geschlechtszellen mit Zelloidin durchtränkt und erst dann in Paraffin eingebettet.

Als Fixierungsflüssigkeiten dienten vor allem das Flemmingsche und Hermannsche Gemisch, dann Sublimat in Seewasser konzentriert mit oder ohne Essigsäurezusatz. Die Sublimatpräparate wurden am häufigsten mit Hämalun nach Mayer und nachträglich mit Eosin-Orange gefärbt; nach den Chromsäuregemischen bewährten sich am besten Safranin und in der letzten Zeit auch Azur-Eosin nach Gemsa. Auch Eisenhämatoxylin nach Heidenhain gab in vielen Fällen sehr gute Resultate. Aus allen Präparaten wurden immer lückenlose Schnittserien von 5—10 μ Schnittdicke angefertigt.

Kurze Darstellung des Zeugungskreises von *Caryotropha mesnili*.

(Siehe das Schema im Text).

Den Ausgangspunkt des Zeugungskreises bildet ein Sporozoit, (1) der ein längliches, ovoides Gebilde darstellt. Derselbe dringt in eine Zelle aus dem Spermatogonienbündel des Wirtstieres hinein

(2), beginnt sogleich zu wachsen (3) und verursacht eine starke Hypertrophie der Wirtszelle. Durch das Wachstum, welches jetzt schnell vor sich geht, kann das *Coccidium* eine ansehnliche Größe erreichen (4) und, immer im Inneren der Wirtszelle verbleibend, kann es die ungeschlechtliche Vermehrung beginnen. Sein Kern zerfällt in eine Menge von Körnchen und Stäbchen, die zusammen eine Chromidialmasse bilden, dann zieht er sich in die Länge aus (5) und teilt sich durch einfache Durchschnürung. Wiederholte Teilungen führen zur Kernvermehrung: die neuentstandenen Kerne verteilen sich mehr oder weniger regelmäßig auf der Oberfläche des Parasiten (6) und bilden Ausgangspunkte zur Formation der sogenannten *Cytomeren*, d. i. einkerniger, völlig getrennter Zellen, die jedoch zum selbständigen Leben nicht befähigt sind (7). Auf der Oberfläche des Körpers dieser Cytomeren teilt sich ihr Kern mehreremale nacheinander (8); durch nachträgliche Differenzierung des Protoplasmas entstehen aus jedem Cytomere viele, kleine Sichelkeime (*Merozoiten*), die zu Bündeln angeordnet, an kleinen Restkörpern haften (9). Die reifen Merozoiten (10) haben das Vermögen, in gesunde Spermatogonien einzudringen (11) und wiederum eine sehr starke Hypertrophie derselben hervorzurufen. Durch schnelles Wachstum (12—13) und zugleich erfolgende Differenzierung sind die dadurch entstehenden Coccidien imstande, sich zu gleicher Form zu entwickeln, wie diejenigen Tiere, die aus den Sporozoiten sich entwickelt haben (4). Durch die geschilderten Vorgänge kann sich also der ungeschlechtliche Zyklus wiederholen (4—13). Aus den Merozoiten können aber auch geschlechtlich differenzierte Individuen entstehen, und zwar auf zweierlei Weise. Die zu weiblichen Zellen sich entwickelnden Merozoiten dringen in eine Wirtszelle ein (14), wachsen rasch zu großen Coccidien heran und häufen sehr viele Reservestoffe in der Form von plastischen Körnern und Fett an (15—16); endlich verlassen sie die hypertrophierte Zelle als fertig ausgebildete und mit einer Membran umgebene *Makrogameten* (♀ 17). Andere Merozoiten dringen ebenfalls in die Spermatogonien ein, werden durch Wachstum größer und bilden im Protoplasma recht spärliche Reservestoffe (18—19). Ihr Kern teilt sich einigemale nacheinander (20—21) und die neuentstandenen Kerne bilden den Ausgangspunkt zur Entstehung einer Anzahl von Mikrogametocyten (22). Auf der Oberfläche der letzteren entwickeln sich nach vorangegangener Kernteilung die *Mikrogameten* (23), welche die Wirtszelle ver-

lassen können und zu den Makrogameten wandern (24, 25). Die nach der Befruchtung (26) entstehende *Oocyste* zeichnet sich durch eine starke, von allen Seiten geschlossene Membran aus; ihr Kern teilt sich (27) mehrmals und durch nachfolgende Teilung des Pro-

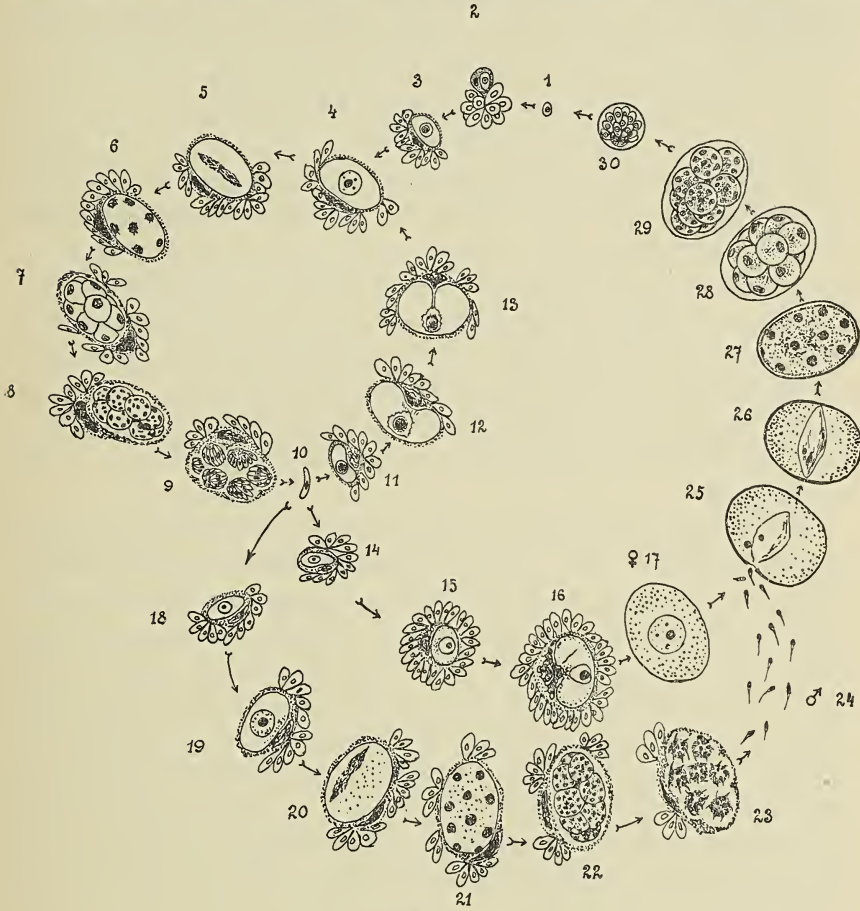


Fig. 1.

toplasmas bilden sich *Sporocysten* aus, die sich mit einer Membran umgeben und in denen die Kernteilungen weiter vor sich gehen (29). In jeder einzelnen Sporocyste (30) bilden sich einige *Sporozoiten* aus (gewöhnlich 12). Auf solche Weise schließt sich der ganze Zeugungskreis von *Caryotropha mesnili*.

In der vorläufigen Mitteilung vom Jahre 1902 haben wir die Geschlechtszellen aus den reifen aber noch nicht differenzierten In-

dividuen abgeleitet; nähere Untersuchungen haben uns jedoch belehrt, daß dieselben von Merozoiten abstammen. Ihre Entwicklung, sowie auch die Entstehung der Merozoiten verläuft in vielen Stadien auf eine ganz ähnliche Weise; in der weiteren Beschreibung werden wir jedoch Gelegenheit haben, auf die Differenzen zwischen den auf den ersten Blick sehr ähnlichen Formen hinzuweisen.

Beschreibung einzelner Entwicklungsstadien. Sporozoiten.

Die Untersuchung der Sporozoiten ist nicht leicht durchzuführen, und zwar nicht nur deshalb, weil die reifen Sporocysten nicht allzu häufig zu finden sind, sondern auch weil es nicht gelingt, intakte Sporozoiten aus der sie umgebenden Hülle durch Zerdrücken derselben, zu befreien. Wir mußten uns also vorwiegend auf das Studium der Sporozoiten in den Cysten beschränken und waren nur glücklicherweise in der Lage, es durch Beobachtungen einiger ganz junger, noch sehr wenig veränderter, jedoch eben in die Wirtszellen eingedrungener Exemplare von Sporozoiten der *Caryotropha* zu ergänzen.

Ein reifer Sporozoit (Fig. 1) von *Caryotropha mesnili* stellt eine länglich eiförmige, sehr schwach abgeflachte Zelle dar; seine Länge beträgt ca 10 μ , die größte Breite 4 μ . Sein Körper ist von so feinswabigem Protoplasma gebildet, daß er feinkörnig erscheinen kann; Reservestoffe, Fettkörperchen oder Pigment ist darin nicht zu finden. In seiner Mitte liegt ein nicht großer Kern, der etwa ein Drittel der Länge und auch der Breite des Körpers einnimmt; sein Chromatingerüst bildet bei seiner Oberfläche ein dichtes Filzwerk, von dem einzelne Fäden zur Mitte des Kernes sich erstrecken und dort in unmittelbare Berührung mit dem sehr kompakten und gut sichtbaren Karyosome treten. Eine sichelförmige Krümmung, wie sie bei den meisten Coccidien vorkommt, oder eine Bandform, wie bei *Adelea zonula* (nach Moroff), oder aber ein fadenförmig ausgezogener Körper, wie bei vielen Gregarinen (nach Léger), ist hier also nicht zu sehen. Wir können vermuten, daß auch die Bewegungen beim Eindringen des Sporozoiten in die Wirtszelle von denen abweichen müssen, wie sie bei anderen Tieren beschrieben worden sind; leider haben wir diesen Vorgang nicht direkt beobachtet.

Interessant ist das Vorkommen des ausgebildeten Karyosoms im Kerne der Sporozoiten der *Caryotropha*. In dieser Hinsicht ist Ca-

ryotropha den Gregarinen ähnlich, bei denen sich nach Léger und Duboseq oft das ganze Chromatin des Sporozoiten-Kernes im Karyosom befindet. Bei den Coccidien hingegen wird das Karyosom oft (Schaudinn u. a.) erst nach dem Eindringen des Sporozoiten im Kerne der jungen Tiere gebildet. Es ist wohl möglich, daß bei *Caryotropha* die Sporozoiten schon deswegen in den Sporocysten diese Differenzierung der Kernsubstanz durchmachen, weil diese letzteren reichlich mit Reservestoffen versehen sind. Nach dem Eindringen der Sporozoiten in die Wirtszelle haben diese schon keine neuen Kernteile mehr zu bilden; ein rasches Wachstum muß dadurch erleichtert werden.

Entwicklung der reifen, nicht differenzierten Coccidien.

Wie wir es schon in unserer Abhandlung über die Bedeutung des Karyosoms (1905) erwähnt haben, beginnt das Wachstum des in eine Wirtszelle eingedrungenen Parasiten fast sofort, nachdem er im Protoplasma des Wirtes Platz gefunden hat. Die jüngsten Stadien der aus den Sporozoiten sich entwickelnden Tiere (Fig. 2) haben auch ihr Protoplasma sehr dicht und anscheinend körnig, ihr Kern hat ein deutliches Chromatingerüst und umfaßt ein verhältnismäßig großes Karyosom; dieses Stadium dauert aber sehr kurz und bald beginnen Veränderungen, die man als Auflösung der kompakten Struktur des Körpers bezeichnen kann. Zuerst verändert sich der Kern, dessen Volumen stark zunimmt und der sich abrundet (Fig. 2, 3); zugleich wird sein Chromatingerüst lockerer und verwandelt sich in eine Menge von Körnern und Stäbchen, die den ganzen Kern erfüllen und meistens strahlenförmig sich um das Karyosom anordnen (Fig. 3, 4, 5); die Kernmembran wird zugleich sehr gut sichtbar (Fig. 5). Alle diese Vorgänge weisen darauf hin, daß der Kern in den ersten Stadien viel Flüssigkeit von außen aufnimmt.

Ganz analog verhält sich auch das Protoplasma; zwar bleibt es in der ersten Zeit (Fig. 2, 3) noch scheinbar körnig, bald aber erscheinen kleine, allmählich größer werdende Vakuolen darin, und die körnige Struktur wird typisch wabig. Auch dieser Vorgang kann nur durch Einführung größerer Quantitäten von Flüssigkeit erklärt werden. In dieser Hinsicht ist ein wachsendes Coccidium den Pflanzenzellen ähnlich, in denen die Phase der Streckung durch Wasseraufnahme geschieht. *Caryotropha* hat zwar keine feste

Membran, jedoch kann man sich sein Wachstum durch Wasseraufnahme ebenso vorstellen, wie es z. B. von Schapper für die Zellen der Froschlarven beschrieben wurde.

Die Flüssigkeit, die in eine wachsende *Caryotropha* eindringt, muß natürlicherweise viel Wasser enthalten und dieses kann von großer Bedeutung für den Stoffwechsel des jungen Tieres sein. Ein Sporozoit stellt, solange er in der Sporocyste eingeschlossen ist, ein Ruhestadium des Parasiten dar; als ein solches muß er sich durch recht langsamen Stoffwechsel auszeichnen; sein kompakter, dickflüssiger, wahrscheinlich wenig Wasser enthaltender Körper ist auch dazu gut geeignet. Reichliche Aufnahme von Wasser, welches als Lösungsmittel in allen Reaktionen unbedingt nötig ist, bildet den Anfang der neuen Phase des Lebens, den Beginn des regen Stoffwechsels, dessen morphologischer Ausdruck das nun eintretende, lebhaftes Wachstum ist.

Trotz dieses Wachstums bleibt der Parasit immer von seiner Wirtszelle umgeben und verursacht in derselben verschiedene Veränderungen, die wir weiter unten näher besprechen werden. Durch diese Veränderungen ist aber die Ernährung des Coccidiums gesichert, es wächst also immer stärker und erreicht schließlich ansehnliche Dimensionen. Es wird etwa 90 μ lang bei 50 μ Breite; sein Protoplasma ist wabig, und der Kern besteht aus einer dicken Membran, welche ein körniges Chromatin einschließt. Das Karyosom, das ebenfalls sich vergrößert hat, teilt sich gewöhnlich in einige kleinere, kugelförmige Körperchen, wahrscheinlich durch Knospung. Die kleinsten Teile des Karyosoms zerfallen weiter und verbinden sich mit dem Kernchromatin auf ähnliche Weise, wie es von Woodcock bei *Cystobia irregularis* Minch, von Berndt bei *Gregarina cuneata*, oder von Caullery und Mesnil bei *Selenidium*, beschrieben worden ist.

Gleichzeitig mit dem Wachstum und den Kernveränderungen kann man im Protoplasma die Bildung von Chromidialstäbchen und Körnern beobachten. Diese treten aus dem Kerne heraus, jedoch nach ihrer Bildung schließt sich die Kernmembran; sie erscheinen in Form von kurzen Fäden oder als Körner, die manchmal so klein sind, daß sie nur dem Protoplasma eine für das Chromatin charakteristische Färbbarkeit verleihen. Mittels Azur-Eosin ist es sehr leicht, diese Chromidien nachzuweisen und zu studieren; sie verbinden sich manchmal zu Gebilden, die lebhaft an die von Lé-

ger bei *Ophryocystis* beschriebenen Chromidien erinnern. Wir glauben, daß diese Chromidien bei *Caryotropha* mit den Wachstumsvorgängen, beziehungsweise mit dem Stoffwechsel im Zusammenhang stehen; man muß sie deswegen als *Chromidien sensu stricto* (Goldschmidt), oder *Trophochromidien* (Mesnil) bezeichnen.

Nachdem *Caryotropha* schon die oben angegebenen Dimensionen erreicht und alle Wachstumsvorgänge abgeschlossen hat, stellt sie ein reifes, nicht differenziertes Individuum dar (Fig. 6). Sie verharret aber in diesem Stadium nicht lange; bald beginnt eine neue Periode ihres Lebens, die der ungeschlechtlichen Fortpflanzung.

Die Schizogonie von *Caryotropha mesnillii*.

Die ungeschlechtliche Fortpflanzung verläuft immer nur im Innern einer stark hypertrophierten Wirtszelle; trotz dieser Umhüllung ist es sehr leicht, am lebenden Objekte diese Tiere zu erkennen, die sich zur Schizogonie vorbereiten. Sie sind nämlich sehr durchsichtig und ihr Protoplasma ist von allen Körnchen frei. Auf gefärbten Präparaten sieht ihr Körper sehr klar aus, hat gar keine gefärbten Körner und keine Spur von irgendwelchen Reservestoffen. Das Trophochromidium verschwindet, weil es wahrscheinlich während des Wachstums vollkommen verbraucht worden ist.

In diesem hellen Protoplasma beginnen jetzt die Kernteilungen. Das Chromatingerüst, das früher (Fig. 6) schon ziemlich locker war, verwandelt sich jetzt durch weitere Zerkleinerung der Chromatinstäbchen in eine körnige Masse; die Kernmembran wird ebenfalls aufgelockert und beginnt zu verschwinden, indem ihr Chromatin sich ebenso wie das Kerngerüst in Körnchen auflöst. Das Karyosom zerfällt in einige kleinere Kügelchen, die jedoch in diesem Stadium sich nicht mehr mit dem übrigen Chromatin vereinigen. Der ganze Kern verschiebt sich langsam nach der Oberfläche des Coccidiums hin; sobald er diese erreicht, verschwindet seine Membran gänzlich und er stellt eine körnige, nicht scharf vom Protoplasma abgegrenzte Masse dar, die deswegen mit Recht als Chromidialmasse bezeichnet werden kann.

Jetzt beginnt die eigentliche Teilung (Fig. 7), die mittels einer einfachen Durchschnürung der ganzen Chromidialmasse zustande kommt. Dabei wandern die beiden Tochterkerne so auseinander, daß sie im Äquator des Coccidiums zu beiden Seiten seines Körpers unter seiner Oberfläche verbleiben. Obwohl der ganze Vorgang aufs

Einfachste verläuft, führt er dennoch zur Entstehung zweier ganz gleicher Kerne; sogar die kleinen Karyosome teilen sich so, daß jeder Tochterkern die gleiche Masse ihrer Substanz bekommt.

Die aus der ersten Teilung hervorgegangenen Kerne runden sich nicht ab, sondern beginnen sogleich neue Teilungen, welche im Prinzip denselben Verlauf haben wie die erste (Fig. 8). Nur die Karyosome, die zuerst ganz gut sichtbar waren, zerfallen immer mehr und werden schließlich von den Körnern und Stäbchen des Chromatins gänzlich verdeckt. Wahrscheinlich vereinigen sie sich mit dem Chromatingerüst und tragen so zu dessen Verstärkung bei (Fig. 8). Nach mehrmaliger Durchschnürung der Kernsubstanz entstehen auf der Oberfläche des Coccidiums etwa 10—16 gleich große Kerne, die ein sehr dichtes, pilzartiges Chromatingerüst aufweisen (Fig. 9), vom Protoplasma nicht scharf abgegrenzt sind und in denen nur sehr selten ein Karyosom im Innern zu sehen ist. Sie behalten also ihre eigentümliche Chromidialstruktur.

Die Teilungen des Kernes von *Caryotropha* verlaufen ohne Bildung der Membran auf der Oberfläche des Parasiten und immer im Inneren der Wirtszelle; diese Merkmale reichen ganz aus, um solche Stadien von anderen, z. B. von der Bildung der Sporocysten zu unterscheiden.

Nachdem die Kerne schon ihre Teilungen beendet und sich auf der Oberfläche des Parasiten mehr oder weniger regelmäßig verteilt haben, beginnt die Teilung des Protoplasmas. Tiefe, auf der Oberfläche des Körpers entstehende Furchen schnüren das Tier in soviel Territorien ab, als es Kerne gegeben hat. Es entstehen (Fig. 10) etwa 10—16 kleinere, dicht aneinander gelagerte Zellen, die alle denselben Raum behalten, wie ihn früher ein ungeteiltes Coccidium einnahm. Ein Restkörper wird bei diesem Vorgange nicht gebildet.

Die neuentstandenen Zellen sind rundlich und haben gegen $28\ \mu$ Durchmesser; ihr Protoplasma ist sehr dicht und kleinwabig, jedoch ganz rein und ohne Körnchen. Der Kern liegt immer nahe an der nackten Oberfläche; manchmal ist auch ein karyosomähnliches Körperchen zu sehen. Wir haben in unserer vorläufigen Mitteilung diese Zellen als „Mononto- oder Schizontocyten“ bezeichnet, da sie als Mutterzellen jener Gebilde funktionieren, die für die *Monogonie* oder *Schizogonie* charakteristisch sind. Lühe hat aber in seinem Referate mit Recht hervorgehoben, daß diese Namen nicht gut und

nicht glücklich von uns gewählt wurden, da sie eine Verwirrung in den Begriff der Schizonten bringen könnten. Wir wollen also unsere frühere Nomenklatur aufgeben und von nun an die eben beschriebenen Gebilde mit einem indifferenten Namen als *Cytomeren* bezeichnen. In Wirklichkeit sind diese Zellen nur als Teilstücke des Coccidiums zu betrachten, da sie zum selbständigen Leben nicht befähigt sind.

Sobald die Cytomeren ihre Entwicklung beendet haben, beginnen ihre Kerne, sich von neuem zu teilen und zwar auf dieselbe Weise, wie wir es bei den ganzen Tieren gesehen haben (Fig. 10), das ist durch einfache Durchschnürung der körnigen Chromatinmasse, in der nur einige größere Stäbchen sichtbar sind. Manchmal (Fig. 11 bei *) verteilt sich das Chromatin ziemlich regelmäßig an beiden Enden des sich teilenden Kernes und bleibt nur durch eine lichtere Substanz verbunden. Solche Teilungen führen schließlich zur Entstehung von etwa 30 neuen Kernen auf der Oberfläche eines jeden Cytomeren (Fig. 11 u. Phot. 11 a). Das Protoplasma dieser Zellen zieht sich indessen ein wenig zusammen, wodurch der Zusammenhang der Cytomeren aufgelockert wird und diese kleiner werden. Eine Membran wird aber auf ihrer Oberfläche nicht gebildet.

Jetzt entstehen um jeden Kern protoplasmatische Territorien, die sich mit Furchen von den nebenliegenden abgrenzen. Es bilden sich warzenförmige Höcker auf den Cytomeren (Fig. 12); in jedem Höcker wird ein Kern eingeschlossen. Durch tiefes Einschneiden der Grenzfurchen wird jeder Cytomer in sichelförmige Körperchen, die echten Merozoiten, geteilt, die noch an einem kleinen Restkörper haften (Fig. 13) und zusammen ein Bündel darstellen.

Die Bündel der Merozoiten liegen in der Wirtszelle so, daß sie von einer Flüssigkeit umgeben sind, die wiederum in einem scharf abgegrenzten Raume eingeschlossen ist. Diese Flüssigkeit wird dadurch gebildet, daß bei der Entstehung der Merozoiten (Fig. 12) das Protoplasma sich stark verdichtet, und seine Waben sich zusammenziehen; das Protoplasma verliert dabei einen Teil der Flüssigkeit, welche nunmehr jene freien Räume um die Merozoiten erfüllt. An der Grenze der Räume lagern sich Körnchen von dem Protoplasma der Wirtszelle ab und auf diese Weise kommt es zur Bildung einer körnigen Grenzschicht (Fig. 12, 13), die zwischen und um die Merozoitenbündel sichtbar wird. Diese Schichte ist jedoch

auf den ersten Blick von der dicken Membran, die in anderen, viel späteren Stadien auf dem Coccidium entsteht, leicht zu unterscheiden.

Die reifen Merozoiten (Fig. 14) sind längliche, gekrümmte Zellen von zirka 10—12 μ Länge und gegen 3 μ Breite; ihr Körper ist auf dem Querschnitte leicht oval; ein Ende ist zugespitzt, das andere dick und abgerundet.

Das Protoplasma der Merozoiten ist dickflüssig und stark lichtbrechend; nur an dem dickeren Ende ist eine Wabenstruktur zu unterscheiden; auf der zugespitzten Körperseite liegt gewöhnlich eine klare und kleine Vakuole. Der Kern ist in diesen Zellen sehr stark färbbar; sein Chromatingerüst so dicht, daß man darin keine Details wahrnehmen kann; natürlich ist also auch das Karyosom nicht zu sehen.

Die Beobachtung der lebenden Merozoiten von *Caryotropha* in ihrem natürlichen Medium unter den zahlreichen Geschlechtszellen des Wirtstieres ist sehr schwer; wir konnten nur soviel beobachten, daß diese Sichelkeime beweglich sind und ihre Bewegungen ebenso zu verlaufen scheinen, wie es schon von vielen Forschern bei anderen Coccidien beschrieben worden ist (z. B. Schaudinn, Siedlecki, Moroff etc.). Als bewegliche Keime vermögen die Merozoiten in neue Zellen einzudringen und auf solche Weise die Autoinfektion des Tieres zu verursachen.

Die Bildung der Merozoiten ist bei fast allen Coccidien und sogar bei einigen Gregarinen (Mesnil und Caullery, Léger, Dogiel) gut bekannt. In allen beschriebenen Fällen handelt es sich bei diesem Vorgange um Teilung des ganzen Körpers des Tieres in Sichelkeime, die gewöhnlich an einem einzigen Restkörper haften. Nur bei *Caryotropha* entsteht zuerst die Generation der Cytomeren, und erst aus diesen die Merozoiten. Oberflächlich betrachtet sind die Stadien der Cytomeren denen der Sporocysten ähnlich; es besteht jedoch zwischen beiden ein wesentlicher Unterschied, nämlich die sexuellen Vorgänge, welche der Bildung der Sporocysten vorausgehen müssen. Die Cytomeren können auch nicht als eine parthenogenetisch entstandene Generation aufgefaßt werden, denn bei ihrer Bildung fehlt jede Spur von solchen oder ähnlichen Kernvorgängen, welche bei der Parthenogenese anderer Protozoen (Schaudinn) beschrieben worden sind. Wir glauben, daß

die Cytomeren nur die Bedeutung haben, daß durch ihre Entstehung die Oberfläche des Coccidiums stark vergrößert wird. Aus der Fig. 13 ist ersichtlich, daß bei der Bildung von Merozoiten sehr wenig Protoplasma zur Formation der Restkörper verbraucht wird und daß fast der ganze Körper des Tieres in Sichelkeime verwandelt wird; es bilden sich gegen 300 Keime aus einem Coccidium. Die Oberfläche des ungeteilten Parasiten wäre viel zu klein, um für eine solche Menge von neuen Zellen den Ausgangspunkt zu bilden. Es ist also eine rein mechanische Bedeutung, die den Cytomeren zukommt; es ist wohl möglich, daß eben deshalb diese Zellen nicht zum selbständigen Leben befähigt sind.

Die Kernteilung, die die Bildung der Merozoiten einleitet, besteht, wie wir gesehen haben, in einer einfachen Durchschnürung des in kleine Stäbchen und Körner aufgelösten Chromatingerüsts. Da der Kern dabei nicht scharf vom Plasma abgegrenzt ist, so soll er mit Recht (nach Mesnil) als eine Chromidialmasse bezeichnet werden. Es wäre aber zu entscheiden, ob dieser Kern als ein *Chromidium sensu stricto* (Goldschmidt), das von Mesnil als *Trophochromidium* bezeichnet wurde, oder aber als *Idiochromidium* (Mesnil, *Sporetium*-Goldschmidt) bezeichnet werden soll? Das eigentliche *Trophochromidium* entsteht wirklich während des Wachstums von *Caryotropha* in Form von Körnern und Stäbchen zwischen den Alveolen des Protoplasmas; es verschwindet aber vor der ersten Kernteilung, wie wir es schon betont haben. Die Kernteilungen führen zwar zur Bildung neuer Zellen, diese müssen sich aber nicht immer in geschlechtlich differenzierte Individuen verwandeln. Also weder als ein echtes *Trophochromidium* noch als ein *Idiochromidium* kann der Kern von *Caryotropha* bezeichnet werden. Er erinnert jedoch während der Teilungsvorgänge lebhaft an jene Kerne, die von Caullery und Mesnil bei *Föttingeria*, von Gonder bei *Opalinopsis* und *Chromidina* beschrieben und von Mesnil als „amöboide Kerne“ bezeichnet worden sind. Die Art der Kernteilung selbst hat manchmal sehr viel Ähnlichkeit mit der amöboiden Bewegung.

Wir haben schon oben betont, daß *Caryotropha* das einzig bekannte Coccidium ist, bei dem die Merozoitenbildung in zwei Etap-

pen verläuft. Es ist aber nicht unmöglich, daß ein ebensolcher Vorgang sich auch bei jenem Coccidium findet, das im Jahre 1902 unter dem Namen *Klossiella muris* von Smith und Johnston beschrieben worden ist. Die beiden Autoren beschreiben bei *Klossiella* nur die sog.: *Sporogonie*; jedoch die Abbildungen, die diese Stadien darstellen sollen, erinnern lebhaft an die Bildung der Merozoiten bei *Caryotropha*. Wir sind mit Lühe der Ansicht, daß die *Sporocysten* und *Sporozoiten* bei *Klossiella* in Wirklichkeit als eine den Cytomeren und Merozoiten analoge Bildungen zu betrachten sind.

Das Wachstum der Merozoiten.

Wir haben schon gesehen, daß die Merozoiten in neue Wirtszellen eindringen können; in einem Bündel von Spermatogonien der *Polymnia* kann sich aber nur ein Merozoit ansiedeln. Dort angelangt, verursacht er in der Wirtszelle Veränderungen, auf die wir weiter unten näher kommen werden. Auf den ersten Blick kann man aber leicht einen wachsenden Merozoiten von einem wachsenden Sporozoiten unterscheiden (Fig. 2. 3. 4 und 15, 16). Wir haben in unserer Abhandlung über die Bedeutung des Karyosoms ausführlich das Wachstum der *Caryotropha* geschildert; die Mitteilungen in jener Abhandlung beziehen sich fast ausschließlich auf das Wachstum des Merozoiten, wir wollen sie daher jetzt nur kurz wiederholen und ergänzen.

In einem eben in die Wirtszelle eingedrungenen Merozoiten (Fig. 15) ist noch seine ursprüngliche Form, sein dichter Vorderteil und sein alveoläres Protoplasma am Hinterende sichtbar. Die ersten Veränderungen beginnen mit Auflockerung des Kernes, der sich stark vergrößert, so daß er manchmal die ganze Breite des Coccidiums einnimmt (Fig. 15). Sein Chromatingerüst erscheint in Form von Fäden und Stäbchen, die durch Zusammenflechten eine dichte Kernmembran bilden. Das Karyosom erscheint anfangs als ein kompaktes Körperchen, dann bilden sich aber in seinem Innern zwei deutlich abgegrenzte Schichten. Alle diese Veränderungen beweisen klar, daß das Wachstum sehr schnell vor sich geht. Der wachsende Parasit reizt die Wirtszelle sehr stark; diese führt ihm reichlich Nährstoffe zu (siehe unten) und beschleunigt seine Entwicklung und sein Wachstum. Da aber die beiden Körperenden des Parasiten am schnellsten wachsen, nimmt er eine nierenförmige Gestalt an (Fig. 16). Im Protoplasma vergrößern sich die Alveolen sehr beträchtlich

und weisen eine radiäre Anordnung auf, deren Mitte der Kern bildet (Fig. 16, 18). Die sich immer vergrößernden Körperenden biegen sich nach jener Seite um, wo sich der Kern der Wirtszelle befindet (Fig. 17) und umschließen ihn von beiden Seiten. Schließlich wird die Krümmung des Körpers so stark, daß zwischen seinen beiden Enden nur eine spaltförmige Lücke bleibt, über welcher der stark hypertrophierte Kern der Wirtszelle zu liegen kommt (Fig. 18, Photogr. 18 a, 18 b).

Der Kern des Parasiten hat sich aber unterdessen stark verändert. Wie wir schon (1905) beschrieben haben, wird das Kerngerüst aufgelockert; die dickeren Chromatinbrocken lösen sich in Fäden und Stäbchen auf, und die Kernmembran wird auch zur Bildung kleiner Körnchen und Fädchen verbraucht. Auf diese Weise verliert der Kern seine scharfen Umrisse und ein großer Teil seines Chromatins geht in das Protoplasma über. Es wird also ein *Trophochromidium*, ebenso wie bei dem Wachstum des Sporozoiten, nur viel stärker gebildet. Es strahlen vom Kerne (Fig. 18, Photogr. 18 a, b) protoplasmatische Stränge aus, in denen Chromatin (mittels Azur-Eosin) leicht nachzuweisen ist.

Das Karyosom, das ursprünglich ganz einheitlich war, zerfällt in zwei deutliche Schichten, eine oberflächliche und eine Markschichte (Fig. 16 und die Figuren aus unserer Abhandlung von 1905). Die Rindenschichte zerfällt in Stäbchen und Fäden, vereinigt sich mit dem Kerngerüste und ergänzt auf diese Weise jenes Chromatin, das in das Protoplasma ausgewandert ist. Der innere Teil des Karyosoms verdichtet sich und bildet dadurch ein vollständig neues Karyosom (Fig. 18). Alle diese Prozesse spielen sich zu jener Zeit ab, als der Kern sich dicht an der Oberfläche des Tieres befindet und jene Stelle berührt, über welcher sich der hypertrophierte Kern der Wirtszelle befindet. Sobald aber ein neues Karyosom gebildet wird, beginnt eine vollständige Rekonstruktion des Kernes. Dieser wandert nach der Mitte des Körpers; sein Chromatingerüst wird neu aufgebaut und von einer Membran umgeben; endlich nimmt er dieselbe Gestalt an wie der Kern eines reifen, nicht differenzierten Individuums an (Fig. 6). Durch Streckung der eingebogenen Körperwand wird das Coccidium zu einer ovoiden Zelle.

Schon früher (1905) haben wir nachgewiesen, daß alle Kernveränderungen im wachsenden Coccidium dafür sprechen, daß das

Karyosom bei *Caryotropha* ein den vegetativen Lebenserscheinungen dienender Kernteil und zugleich ein Chromatinreservestoff ist; wir wollen also jetzt nicht mehr darauf eingehen.

Ein aus dem Merozoiten entwickeltes Coccidium ist von einem aus dem Sporozoiten entwickelten nicht zu unterscheiden. Es kann wiederum die Bildung der Merozoiten anfangen, die zu einer neuen Generation führen muß. Es fragt sich aber, ob dieser ungeschlechtliche Entwicklungszyklus sich mehrmals wiederholen kann oder nicht? Da wir niemals eine sehr starke Infektion des Wirtstieres beobachtet haben, glauben wir, daß die Zahl der Merozoiten sich niemals sehr stark vergrößert; daraus aber kann man schließen, daß die ungeschlechtliche Vermehrung des Parasiten sich nicht vielmals wiederholen muß.

Die geschlechtliche Vermehrung.

1. Die Bildung der Makrogameten.

Wir haben in der vorläufigen Mitteilung angedeutet, daß die Differenzierung der geschlechtlichen Individuen durch eine Umwandlung der reifen, undifferenzierten Individuen geschieht. Aufgrund neuerer Untersuchungen konnten wir aber feststellen, daß es die Merozoiten sind, die den Ausgangspunkt zur Bildung der beiden Geschlechter bei *Caryotropha* darstellen. Wir konnten zwar keine weiblichen und keine männlichen Merozoiten unterscheiden, aber sobald dieselben sich in den Wirtszellen zu entwickeln beginnen, treten schon die Differenzen der beiden Geschlechter an ihnen deutlich hervor. Die Anhäufung, Verteilung und Verbreitung von Fetttröpfchen und chromatoiden Granula bildet die sichersten, unterscheidenden Merkmale; Fixierung mit Osmiumsäuregemischen und Färbung mit Azur-Eosin sind also die geeignetsten Methoden zu ihrer Untersuchung.

Der geschlechtliche Dimorphismus wurde schon mehrmals bei Coccidien beschrieben; aus den ausführlicheren Schilderungen ist aber zu entnehmen, daß diese Erscheinung in verschiedenen Phasen des Lebens der betreffenden Tiere auftreten kann. So z. b. bei *Adelea zonula* (Moroff), *Eimeria schubergii* (Schaudinn) und *Caryotropha*, entwickeln sich die Geschlechtstiere aus den Merozoiten unmittelbar vor dem Geschlechtsakte; bei *Adelea ovata* (Siedlecki) und *Cyclospora caryolytica* (Schaudinn) werden die

Sporozoiten schon in ganz verschiedene Tiere verwandelt, die sich durch Teilung vermehren können und sich erst nach Bildung einer oder mehrerer Generationen zu Geschlechtszellen entwickeln. Es können sich also die sekundären Geschlechtscharaktere entweder zugleich mit der geschlechtlichen Reife oder viel früher, je nach der Gattung der Coccidien, entwickeln; in dieser Hinsicht scheint bei den Protozoën dieselbe Mannigfaltigkeit zu herrschen wie bei den Metazoën.

Die Entwicklung der Makrogameten könnte man als ein Wachstum des Merozoiten, jedoch mit gleichzeitiger Anhäufung der Reservestoffe bezeichnen.

Sobald ein Merozoit in einer neuinfizierten Spermatogonie die Wabenstruktur des Protoplasmas erreicht und ein deutliches Karyosom im Kerne aufweist, beginnt seine Form sich merklich zu verändern. Sein Kern vergrößert sich nie so stark wie in den Merozoiten, die zur Bildung der reifen, aber nicht differenzierten Individuen führen (Fig. 15, 16); im Gegenteil er bleibt kleiner (Fig. 19), hat ein ziemlich kompaktes Karyosom und eine deutliche Membran. Das Chromatingerüst wird aber sehr aufgelockert und zerfällt in so kleine Partikeln, daß diese nur auf gut gelungenen Präparaten nachzuweisen sind. Die Oberfläche des ganzen ovoiden Körpers weist manchmal ganz kleine, unregelmäßig verlaufende Falten auf. Die Alveolen des Protoplasmas sind klein, zwischen ihnen kommt oft eine feinkörnige Substanz zum Vorschein; in dieser Substanz sieht man ein sehr deutliches Chromidium in Form von Stäbchen und Körnchen, die sich oft zu größeren Konkretionen vereinigen (Fig. 19).

Zu gleicher Zeit mit der Entwicklung von Chromidialstäbchen entsteht im Protoplasma ein sich sehr stark färbender Faden, der manchmal sehr rätselhaft aussieht (Fig. 20 und Photogr. 32 rechts). Er liegt gewöhnlich an der Seite des Kernes, verläuft schräg durch den Körper und berührt mit einem Ende die Oberfläche des Parasiten. Gekrümmt oder langgestreckt liegt der Faden immer zwischen den Alveolen, verursacht aber keine spezielle Anordnung derselben um sich. Auf dem Querschnitte und mit Safranin gefärbt sieht er wie ein sehr feines Röhrchen aus; mittels Azur-Eosin kann man aber seine feinkörnige Struktur nachweisen. Er entsteht

im Kerne aus einem anfangs spindelförmig aussehendem Chromatinkörper, der dann in das Protoplasma auswandert und sehr stark in die Länge wächst. Er ist also ein echter, den von Léger bei *Ophryocystis* beschriebenen ähnlicher Chromidialfaden. Es ist möglich, daß der spärliche Chromatingehalt des Kernes durch die Entstehung solcher Chromidialgebilde verursacht wird. Während des Wachstums des Coccidiums wird dieser Faden immer dünner und verschwindet schließlich in dem Protoplasma.

Gleichzeitig mit dem *Trophochromidium* entstehen im Protoplasma reichliche Reservestoffe zweierlei Art. Die einen gleichen, ihrer Lagerung und Färbbarkeit nach, den sogenannten „plastischen Granula“, die schon bei vielen Sporozoën beschrieben worden sind und eiweißartige Reservestoffe darstellen. Sie sind nicht sehr zahlreich und finden sich meistens an beiden Enden des verlängerten Körpers des Parasiten.

Die zweite Art der Körnchen ist in lebenden Tieren gelblich, stark lichtbrechend und liegt gewöhnlich zwischen den Alveolen des Protoplasmas. Sie werden durch Osmiumsäure sehr stark geschwärzt und lösen sich in Xylol und stärkerem Alkohol auf. Es sind also Fetttröpfchen, die jedoch nicht als Degenerationsprodukt bei *Caryotropha* erscheinen, sondern sich als Reservestoffe anhäufen. Die meisten Fetttröpfchen liegen an der Oberfläche des Körpers mit den sog. plastischen Körnchen vermengt (Fig. 20, 21, Phot. 31).

Außer den schwarzgefärbten Körnchen finden sich auch solche, die in Osmiumsäure nur braun tingiert werden und zugleich sich mit Safranin schwach rot färben. Ihre Bedeutung werden wir weiter unten näher besprechen.

Die Bildung von Fett als Reservestoff kommt bei den Sporozoën sehr selten vor. Bei *Caryotropha* entsteht Fett immer zuerst in dem Teile des Protoplasmas zwischen dem Kerne des Coccidiums und der Stelle der Oberfläche des Körpers, wo der hypertrophierte Kern der Wirtszelle liegt (Phot. 31). Wenn zwei Kerne der Wirtszelle auf dem Coccidium liegen, so entsteht aus jedem je eine Reihe von Fettkörnchen in der Richtung des Coccidienkernes (Phot. 32).

Das Wachstum des ganzen Körpers geht langsam, jedoch gleichzeitig mit der Anhäufung der Reservestoffe vor sich; *Caryotropha* bleibt immer oval und erreicht schließlich dieselbe Größe, wie reife, nicht differenzierte Individuen. Sobald aber dies geschehen ist und

sobald sich nur ein genügender Vorrat von Reservestoffen angehäuft hat, wird *Caryotropha* rundlicher und kürzer.

Jetzt bildet sich um den Körper herum eine Membran. Sie entsteht zuerst an jener Seite des Körpers, die von dem hypertrophierten Kerne der Wirtszelle nicht berührt wird; Sie breitet sich aber nach allen Seiten aus und umhüllt den ganzen Körper mit Ausnahme jener Stelle, wo der hypertrophierte Wirtskern liegt. An der Stelle wird das Mikropyle gebildet; dieses besteht also und bezeichnet jenen Körperteil, durch welchen früher das Material für die Reservestoffe in das Coccidium gelangte (Fig. 22).

Alle eben geschilderten Vorgänge tragen nicht nur zur Vergrößerung der *Caryotropha* bei; sie erschöpfen auch die Wirtszelle so, daß diese nur eine dünne Schichte auf der Oberfläche des Parasiten bildet. Endlich wird sie zerissen, *Caryotropha* gelangt in die Leibeshöhle von *Polymnia nebulosa* und liegt darin frei.

Nachdem das Coccidium schon die Wirtszelle verlassen und sich so zum Makrogameten entwickelt hat, beginnen sofort die Reifungsvorgänge. Der Kern, der früher in der Mitte des Körpers lag (Phot. 32), rückt der Oberfläche des Körpers näher und berührt diese, indem er sich dicht unter der Mikropyle streckt. In seinem Chromatingerüste bilden sich Fäden aus, die den Kern der Länge nach durchsetzen. Das Karyosom wird sehr dicht und scheint ein wenig kleiner zu sein als in den früheren Stadien. Sobald der Kern die Oberfläche berührt, wird das Karyosom in das Protoplasma ausgestoßen und zerfällt dort sehr rasch in einige kugelige Gebilde (Fig. 22). Das zerfallene Karyosom ist nicht lange im Protoplasma sichtbar, wahrscheinlich wird es zerkleinert und vollständig resorbiert. Im Kerne, der jetzt ohne Karyosom geblieben, aber sein Chromatingerüst deutlich erhalten hat, sind manchmal 2—3 rundliche Körnchen sichtbar, die wahrscheinlich nur als verdichtete Chromatinbrocken zu deuten sind.

Die ganze Entwicklung des Makrogameten besteht aus zweierlei Vorgängen: die erste Phase bilden: Wachstum, Anhäufung der Reservestoffe und Membranbildung, den zweiten Vorgang, der sich im freien Coccidium abspielt, die Rekonstruktion des Kernapparates. Wir haben schon früher (1905) den letztgenannten Vorgang näher besprochen und betont, daß die Ausstoßung des Karyosoms, die als morphologischer Ausdruck der Umbildung des

Kernes auftritt, als Befreiung des Kernes von vegetativen Teilen anzusehen ist. Wir wollen deshalb in diesem Prozesse keine Homologie mit den Reduktionsvorgängen erblicken, die bei den Eiern der Metazoën gefunden werden. Der ganze Vorgang bildet eine Vorbereitung des Makrogameten zum Geschlechtsakte.

Die geschlechtliche Vermehrung.

II. Die Bildung der Mikrogameten.

Den Ausgangspunkt zur Bildung der männlichen Geschlechtszellen bilden, ebenso wie für die weiblichen, die Merozoiten. Nach ihrem Eindringen in die Wirtszellen beginnen sie zu wachsen, ihr Kerngerüst wird aufgelöst und es bildet sich ein Trophochromidium in ihrem Protoplasma aus. Jedoch sind diese Veränderungen niemals so bedeutend, wie während der Entstehung der Makrogameten. Im Kerngerüste bleibt ziemlich viel Chromatin und das Karyosom teilt sich in einige kleinere Körperchen. Das Wachstum der Coccidie vollzieht sich ziemlich rasch; die Alveolen des Protoplasmas werden stark vergrößert und zwischen ihnen kommen „plastische Granula“ und Fettkörperchen, jedoch in geringer Zahl, zum Vorschein. Die Veränderungen der Wirtszelle, die durch einen solchen Parasiten verursacht werden, sind zwar bedeutend, aber doch nicht so groß wie während der Bildung von Makrogameten. Schließlich erreicht ein solcher Parasit die gleiche Größe und Gestalt wie ein reifes, indifferenziertes Individuum.

Es ist nicht schwer, ein in Mikrogameten sich verwandelndes Tier vom Makrogameten oder wachsendem indifferenten Merozoiten zu unterscheiden. Der letztgenannte zeichnet sich durch sein leichtes und reines Protoplasma aus. Im Makrogameten sind die Reservestoffe in großer Menge angehäuft und der Kern ist an Chromatin sehr arm; endlich hat eine wachsende, männliche *Caryotropha* nur wenig Vorratskörnchen und ihr Kern ist dem des indifferenten Individuums sehr ähnlich.

Sobald ein solches männliches Tier seine volle Größe erreicht hat, beginnt sein Kern, die scharfen Umrisse zu verlieren, sein Chromatingerüst löst sich in Körnchen und Stäbchen auf und die so entstandene Kernmasse beginnt sich zu teilen. Ebenso wie wir schon bei der Bildung von Cytomeren gesehen haben, dehnt sich der Kern in die Länge und schnürt sich in der Mitte durch. Durch mehrmaliges Wiederholen desselben Vorganges bilden sich

auf der Oberfläche des Coccidiums etwa 10—16 einfach gebaute Kerne. Tiefe Furchen zerschneiden den Körper des Tieres in so viele Abschnitte, als es Kerne gegeben hat. Es entstehen auf diese Weise Cytomeren, die sich jedoch von den Mutterzellen der Merozoiten deutlich unterscheiden. Diese Cytomeren werden zu eigentlichen Mutterzellen der männlichen Geschlechtszellen; sie können als Mikrogametocyten bezeichnet werden.

Das Protoplasma der Mikrogametocyten ist sehr dicht und enthält immer Reservekörnchen. An den mit Osmiumsäuregemischen fixierten und mit Azur-Eosin gefärbten Präparaten kann man sehr gut die „plastischen Granula“ und das Fett unterscheiden. Die Oberfläche dieser Zellen verdichtet sich so stark, daß die wabige Struktur sich dadurch verwischt (Fig. 23). In dieser oberflächlichen Schichte gehen Kernteilungen weiter vor sich (Fig. 23), bis endlich auf jedem Mikrogametocyten etwa 20—30 kleinere und sehr kompakte Kerne entstehen.

Die Struktur der neuen Kerne ist so dicht, daß nur in Ausnahmefällen ein karyosomähnliches Körperchen darin sichtbar wird; gewöhnlich sehen sie wie kleine, dichte, nebeneinander stehende Sternchen (24a) aus. Um jeden solchen Kern bildet sich eine verdichtete Protoplasmaanhäufung, die sich von der Oberfläche als ein kleiner Hügel abhebt (Fig. 24a, b). Die früher sternchenähnlichen Kerne verdichten sich sehr stark (Fig. 24b, c) und nehmen zuerst eine flache und runde (Fig. 24c), dann aber durch Krümmung eine pilzhutförmige Gestalt an (Fig. 24c, d). Zugleich rückt der Kern ganz nahe an die Oberfläche des Protoplasmas.

In diesem Stadium erscheint plötzlich unter dem hutförmigen Kerne ein kleines, rundes Körperchen, das sich sehr stark mit Chromatinfarbstoffen färbt. Anfangs (Fig. 24d) liegt dieses Körperchen in der nächsten Nähe des Kernes, dann entfernt es sich von ihm, kommt in das Protoplasma vorwärts (24e) und schließlich in den wabigen Teil des Mikrogametocyten. Nach kurzer Zeit ist dieses Körnchen schon nicht mehr zu sehen, wahrscheinlich zerfällt es oder wird aufgelöst. Dieses kleine Körperchen stellt das Karyosom der männlichen Zelle dar und wird jetzt aus dieser ausgestoßen. Dieser Vorgang tritt in allen Kernen eines Cytomeren fast gleichzeitig ein und erinnert lebhaft an ganz ähnlich verlaufende und bei *Cyclospora caryolytica* beschriebene Prozesse.

Gleichzeitig mit der Ausstoßung des Karyosoms wird auch die Gestalt des Kernes und der plasmatischen Territorien, in denen sie sich befinden, sehr stark verändert. Die Kerne nehmen die Gestalt eines langgezogenen Fingerhuts an und schließen (Fig. 24 d, e, f) mit ihrem breiteren Ende eine kleine Portion des Protoplasmas ein; an der Spitze des so veränderten Kernes bleibt ebenfalls eine kleine Quantität des Protoplasmas haften. An den beiden plasmatischen Teilen bilden sich lange Geißeln und zwar am Vorderende eine kürzere, am Hinterende eine lange, die an ihrer Basis ein kleines, stark färbbares Körperchen aufweist; dieses sieht einem bei manchen Flagellaten und bei *Cyclospora* beschriebenen Blepharoplasten sehr ähnlich.

Auf diese Weise kommt die Bildung der Mikrogameten zustande (Fig. 25 a u. b). Dieselben werden gleichzeitig auf allen Cytomeren gebildet, so daß nach ihrer Entstehung *Caryotropha* in mehrere Kugeln zerfällt, deren Oberfläche mit reifen Mikrogameten besetzt ist. Die Kugeln selbst bilden die sog. Restkörper. Der ganze Vorgang spielt sich in der Wirtszelle ab. Die reifen Mikrogameten liegen darin in einem mit Flüssigkeit erfüllten Raume zwischen Restkörpern und dem Protoplasma der Wirtszelle; der freie Raum scheint oft von einer Membran umgeben zu sein (Fig. 25 a): es handelt sich aber nur um Verdichtung des Protoplasmas der Wirtszelle an der Grenze der früheren Cytomeren.

Reife Mikrogameten (Fig. 25 b) haben eine unregelmäßig ovale, stark abgeflachte und gekrümmte Gestalt. Ihr kompakter Kern nimmt den größten Teil des Körpers ein; an dessen beiden Enden bilden sich zwei Geißeln, die aus protoplasmatischen Basalstücken entspringen. Bei der Färbung mit Stoffen, die eine schwache Aufquellung verursachen, sind die Geißeln nicht zu sehen und die Mikrogameten nehmen eine länglich ovale Gestalt an.

Die Länge des Körpers des Mikrogameten beträgt zirka $4\ \mu$, bei etwa $2\frac{1}{2}\ \mu$ Breite; die längere Geißel hat etwa $6\ \mu$, die kürzere $4\ \mu$ Länge. Aus einem Coccidium bilden sich ca. 300 Mikrogameten auf einmal aus.

Das Auffinden und Erkennen der lebenden Mikrogameten, die nach dem Verlassen der Wirtszelle frei zwischen den Spermatozoen des Wirtstieres sich befinden, ist nicht möglich; man muß bei der Beobachtung ihrer Bewegungen sich nur auf jene Exemplare beschränken, die noch in der Wirtszelle liegen. Soweit unsere Beob-

achtungen reichen, scheinen sich die Mikrogameten der *Caryotropha* auf ähnliche Weise zu bewegen, wie es schon bei anderen Coccidien beschrieben wurde.

Die Bildung der Mikrogameten vollzieht sich bei *Caryotropha* in zwei Phasen, von denen als erste die Entstehung der Mikrogametocyten, als zweite die Ausbildung reifer, männlicher Zellen zu nennen ist. Bei *Adelea* (*Siedlecki*, *Léger*, *Peréz*, *Moroff*) und *Klossia helicina* (*Laveran*) wurde zwar auch die Generation der Mikrogametocyten beschrieben, sie scheint jedoch gänzlich verschieden zu sein. Wir glauben, daß bei *Caryotropha* die Entstehung der Mutterzellen der Mikrogameten vor allem die Vergrößerung der Oberfläche des Coccidiums verursacht und natürlich dadurch die Bildung einer sehr großen Anzahl von männlichen Individuen erleichtert. Bei *Adelea* scheint die konstante Zahl (4) der Mikrogameten auf einer Mutterzelle noch auf einen Reifungsvorgang zu deuten. Die Entstehung der Mikrogameten bei *Caryotropha* ist demnach mehr dem *Eimreia*-Typus ähnlich und unterscheidet sich von diesem durch Bildung von vielen Restkörpern und vor allem dadurch, daß die Kernteilung die zur Bildung der Mikrogameten führt, eine direkte Teilung der Chromidialmasse ist und nicht auf multiple Weise verläuft.

In den Kernen, aus denen nachher die Mikrogameten entstehen, ist ein Karyosom nicht oder nur selten zu sehen. Dennoch wird er bei weiteren Vorgängen ausgestoßen und zwar in derselben charakteristischen Form, die er gewöhnlich besitzt. Offenbar ist er in den kompakten Kernen doch immer vorhanden, oder er wird darin gebildet. Seine Ausstoßung fassen wir (in Übereinstimmung mit *Schaudinn*, der ähnliches bei *Cyclospora caryolytica* beschrieben hat) als eine Art von Chromatinreduktion auf. Da hier aber keine Reduktion der Chromosomenzahl stattfinden kann, so glauben wir, daß es sich um Ausstoßung jenes Kernteiles handelt, der bei den generativen Vorgängen überflüssig sein könnte, also um Ausstoßung des vegetativen Kernteiles. Die ausgesprochen vegetative Funktion des Karyosoms bei *Caryotropha* macht diese Vermutung sehr wahrscheinlich.

Die Restkörper besitzen nach der Auswanderung der Mikrogameten einen sehr kompakten Körper, in dem Spuren von Chromatin

und unverbrauchten Reservestoffen sich befinden; sie sind dem Zerfall und Untergang gewidmet. Sie stellen also den somatischen Teil, der nach der Bildung der generativen Zellen selbst zugrunde geht. Der Zerfall des Körpers in einen somatischen und einen generativen Teil ist bei den Sporozoën keine seltene Erscheinung. Die Bildung der Restkörper bei den Coccidien, die so schön von Léger beschriebene Einteilung des Körpers bei *Ophryocystis* vor der Kopulation, sogar die Abstoßung eines Körperteiles bei der Schizogonie einiger Gregarinen (*Dogiel*); das alles sind Erscheinungen gleicher Ordnung. Endlich sieht man auch bei *Neosporidien* eine gute Abtrennung des vegetativen Körperabschnittes von dem generativen, in dem sogar geschlechtliche Vorgänge zustande kommen können (*O. Schröder*). Dieselbe Erscheinung also, die bei den Metazoën so hoch sich entwickelt hat, ist, wie auch schon *Calkins* betont hat, bei den Protozoën auch deutlich zu sehen.

Wir haben die Zahl der sich aus einer *Caryotropha* entwickelnden Mikrogameten auf 300 angegeben; dieselbe Zahl konnten wir auch bei der Bildung der Merozoiten beobachten, was auf Serienschnitten durch entsprechende Stadien leicht feststellen ist. Die gleiche Zahl der beiden Zellenarten, ähnliche Wachstumsvorgänge und die im Prinzip ähnliche Art der Chromatinreduktion führen zum Schluß, daß die Gameten beiderlei Geschlechter cytologisch gleichwertig sind.

Die geschlechtliche Vermehrung.

III. Befruchtung und Entstehung der Sporozoiten.

Es ist leicht begreiflich, das eine direkte Beobachtung der Befruchtungsvorgänge von *Caryothropha* in ihrem natürlichen Medium, d. i. zwischen den beweglichen Spermatozoiten des Wirtstieres unmöglich ist; es ist uns auch nicht gelungen, in künstlichem Medium die Zusammenschmelzung der Gameten *in vivo* zu beobachten. Die mikroskopischen Präparate von diesbezüglichen Stadien lassen aber keinen Zweifel über den Verlauf dieser Vorgänge bestehen.

Wir haben schon gesehen, daß in einem reifen Makrogameten der Kern sich dicht unter dem Mikropyle nahe an der Oberfläche des Körpers befindet (Fig. 22). Bei dieser Zellöffnung findet man immer einige Mikrogameten, die noch an der Membran des Makrogameten haften; offenbar handelt es sich also um Verschmelzung

der männlichen Elemente mit den weiblichen (Fig. 26). Nur ein einziger Mikrogamet dringt aber in den Kern des Makrogameten ein; die übrigen bleiben an der Membran haften. Sobald die männliche Zelle mit dem Kerne der weiblichen in Berührung kommt, löst sich der männliche Kern in einen Knäuel von Chromatinfäden auf (Fig. 26); zugleich zieht sich der ganze Körper des Coccidiums so zusammen, daß er sich dadurch von der Membran ein wenig abhebt. Das Mikropyle schließt sich so, daß in den späteren Stadien das Tier von einer einheitlichen Membran umgeben ist.

Das neueingeführte Chromatin nimmt die Form von langen Fäden an, die sich im Kern auszubreiten beginnen; der weibliche Teil des neuen Kerngerüsts weicht vor dem männlichen zurück und auf diese Weise kommt es zur Verlängerung des ganzen Kernes, der dadurch die bei anderen Coccidien schon beschriebene Spindelform annimmt (Fig. 26). Eine scharfe Trennung des weiblichen Chromatins von dem männlichen läßt sich nicht nachweisen; im Gegenteil, es scheint bald zur Vereinigung beiderlei Kernteile zu kommen. Gewöhnlich sind außer den Chromatinfäden im Kerne auch 1 bis 2 kleine, runde, kleinen Karyosomen ähnliche Körperchen sichtbar; vielleicht entsprechen sie den Bildungen, die Moroff unter dem Namen von „Nukleozentrosomen“ beschrieben hat.

Nachdem das Chromatingerüst der beiden Kerne schon nicht mehr zu unterscheiden ist, wird der befruchtete Kern ein wenig kürzer, aber nur soviel, daß er sich von beiden Seiten des Körpers löst. Das Coccidium, das jetzt als *Oocyste* bezeichnet werden kann, beginnt sich zur Teilung vorzubereiten. Der Kern rundet sich nicht ab; im Innern der langausgezogenen Kernmembran beginnt das Chromatingerüst, in kurze Stäbchen und Körner zu zerfallen, die sich nun an beiden Enden des Kernes ansammeln. Dann verschwindet die Membran selbst und wird in dieses lockere Chromatingerüst verwandelt; endlich stellt der Kern eine nicht scharf umgrenzte Chromidialmasse dar. Diese nimmt die Querachse des Coccidiums ein und schnürt sich in der Mitte durch (Fig. 27). Manchmal, wenn sich der Kern sehr stark verlängert, lagert er sich etwas schief im Körper des Tieres ein (Fig. 27). Die beiden neuentstandenen Kerne rekonstruieren sich gänzlich und erzeugen eine gut sichtbare Membran. Diese löst sich aber bei der nächsten Teilung wiederum auf und wiederum werden die Kerne in eine dichte Chromidialmasse umgewandelt. Dieser Vorgang wiederholt

sich bei jeder Teilung; schließlich bilden sich etwa 16 gut umschriebene Kerne auf der Oberfläche der Oocyste aus.

Die angehäuften Reservestoffe verteilen sich jetzt gleichmäßig auf der Oberfläche des Tieres. Um einen jeden Kern herum bilden sich tiefe Furchen, die den Körper in so viele Abschnitte teilen, als Kerne sich darin befanden (Fig. 28). Die Oocysten werden ohne Restkörperbildung in *Sporocysten* umgewandelt.

Von dem Momente an ist eine weitere Untersuchung der Sporocysten dadurch sehr erschwert, daß sie in verschiedenen Reagentien sehr leicht schrumpfen und sich mit einer dicken, nicht genügend durchsichtigen und undurchdringlichen Membran umgeben. Nur auf sehr gelungenen Präparaten war es zu sehen, daß der Kern sich auf der Oberfläche des Protoplasmas weiter teilt und daß die Reservestoffe in der Mitte der Sporocyste sich anhäufen (Fig. 29). Schließlich kommt es zur Bildung von 12 Kernen, die eine dichte Struktur besitzen.

Um die Kerne der Sporocysten herum bilden sich sehr dichte protoplasmatische Territorien, die von Reservestoffen ganz frei bleiben. Diese plasmatischen Bezirke ziehen sich in die Länge aus und werden zu *Sporozoiten*, die den Restkörper meistens von einer Seite umgeben (Fig. 20). Auf diese Weise wird der Entwicklungszyklus von *Caryotropha mesnilii* geschlossen.

Die ganze Entwicklung von *Caryotropha mesnilii* zeigt viele Differenzen im Vergleich mit anderen Coccidien. Die Bildung von Cytomeren die zur Vergrößerung der Oberfläche des Tieres beitragen, die recht primitiven Kernteilungsvorgänge, der Wegfall von multipler Kernteilungsweise, und schließlich die nicht scharfe Trennung von Kern und Protoplasma in vielen Stadien — alles unterscheidet *Caryotropha* von anderen Coccidien. Aber die meisten der zitierten Charaktere sind mit der äußerst primitiven Struktur verknüpft. Es ist wohl möglich, daß eben diese Struktur infolge der parasitären Lebensweise zustande gekommen ist.

Über das Verhältnis des Parasiten zum Wirtstiere.

In obiger Beschreibung haben wir nur die Veränderungen, die in dem Coccidium selbst zu sehen sind, eingehend besprochen; selbstverständlich aber muß ein Parasit, der fast während der gan-

zen Entwicklung in der Wirtszelle verbleibt, in derselben eine starke Reaktion hervorrufen.

Wir haben schon oben gesehen, daß man in den Spermatogonien von *Polymnia nebulosa* junge Stadien von *Caryotropha mesnili* finden kann, die noch fast gar nicht von den Sporozoiten zu unterscheiden sind (Fig. 2*). Die infizierten Zellen sind aber 4—5 mal größer als die normalen; man bekommt den Eindruck, als wenn der Sporozoit, der in einer Wirtszelle selbst aufzuquellen beginnt, dieselbe sehr stark ausdehne. In dem Stadium ist der Parasit von einer dünnen protoplasmatischen Schichte umgeben; der Kern der Wirtszelle wird stark aus seiner Lage verdrängt (Fig. 2. 3). Der immer schneller wachsende Parasit muß natürlicherweise die Wirtszelle sehr stark reizen; ob es sich aber um einen mechanischen oder einen chemischen, einen direkten oder indirekten Reiz handelt, wollen wir vorläufig nicht entscheiden; das eine ist sicher, daß die infizierte Zelle stark zu wachsen beginnt. Zuerst wird ihr Kern hyperchromatisch und hypertrophisch; sein Volumen vergrößert sich um das Vielfache (Fig. 5), wobei aber seine Struktur nicht sehr stark verändert wird. Im Zusammenhange damit steht auch das rasche Wachstum des Protoplasmas; dieses wird aber viel lockerer als in den intakten Zellen, sieht wasserreich aus und färbt sich sehr schwach; es umgibt den Parasiten mit einer dicken Schichte.

Der Einfluß des Parasiten beschränkt sich aber nicht nur auf die unmittelbar befallene Zelle; auch die anderen in demselben Bündel sich befindenden Spermatogonien werden zum raschen Wachstum gereizt und erreichen binnen kurzer Zeit eine sehr beträchtliche Größe; ihr Körper bleibt aber völlig normal (vergl. Fig. 2, 3 u. 5). Daß auch nicht infizierte Zellen in Mitleidenschaft gezogen werden, erklärt sich aus ihrem Zusammenhange auch während der normalen Entwicklung. Durch das schnelle Wachstum und das Aufblähen der Wirtszelle werden alle Spermatogonien in einem Bündel stark aneinander gepreßt und in stark turgeszenten Zustand versetzt; es ist möglich, daß eben deswegen nur ein Parasit in einem Bündel zu finden ist.

Ganz ähnliche Veränderungen wie von dem Sporozoiten können auch vom Merozoiten hervorgerufen werden; der letztere scheint aber viel schneller mit der befallenen Zelle zwischen die Spermatogonien einzudringen und kann dieselben leichter auseinander-

spreizen (Fig. 15). Die Spermatogonien, die zu Bündeln geordnet waren, indem sie mit ihren Enden aneinander hafteten, trennen sich während des weiteren Wachstums der infizierten Zelle voneinander, und haften nunmehr nur an der hypertrophierten Zelle gleich wie auf einer rundlichen Unterlage (Fig. 20).

Während dieser Umordnung der Spermatogonien zerreißen an einigen die Zellwände; ihr Protoplasma kommt deswegen in unmittelbare Berührung mit dem der befallenen Zelle und unterliegt sogleich denselben Veränderungen, wie sie vom Parasiten hervorgerufen werden (Fig. 20). Die unmittelbare Berührung der Zellen führt zu ihrer vollständigen Verschmelzung und somit zur Entstehung einer vielkörnigen Riesenzelle infolge der schädlichen Aktion des Parasiten. Die Kerne der Riesenzelle liegen anfangs frei nebeneinander, bald aber beginnen sie auch zu verschmelzen, entweder indem sie sich mit ihren langen Fortsätzen berühren (Fig. 19 und Phot. 19 a), oder sich mit der ganzen Breite aneinander pressen, oder aber indem ein Kern von den anderen umwachsen wird. Die Verschmelzungsarten sind recht verschieden, aber der Effekt ist immer gleich, d. i. die Bildung einer Riesenzelle mit einem Riesenkern (Fig. 19, 20, 21).

Die intakten Zellen umschließen jetzt die Riesenzelle gänzlich und bilden zusammen eine einheitliche Schichte, welche einem Zylinderepithelium täuschend ähnlich aussieht. (Fig. 20, 21, Phot. 19 a). Die Bildung dieser epithelioiden Schichte kann zugleich mit der Entstehung der Riesenzelle erfolgen (Fig. u. Phot. 19) oder erst nachträglich zustande kommen.

Die Zahl der Spermatogonien, die den Parasiten samt der Riesenzelle umgeben, vergrößert sich sehr beträchtlich während der obenbeschriebenen Vorgänge (Fig. 5 u. Fig. 21) durch Teilung der Spermatogonien, die schon nach der Bildung der Riesenzelle erfolgt (Fig. 4 u. Phot. 4 a). Die zur Teilung führenden Kernveränderungen kommen gleichzeitig in allen Spermatogonien und in der befallenen Zelle zustande. Während in den intakten Zellen die Chromosomen auf gewöhnliche Weise sich bilden und anordnen, kommt es in der Riesenzelle zwar zur Bildung von normal aussehenden Chromosomen, dieselben liegen aber in einem unregelmäßigen Haufen (manchmal zu Hunderten) auf und neben dem Parasiten (Fig. u. Phot. 4) im wässerig aussehenden Protoplasma. Nach dem Muttersternstadium kommt es in

den intakten Zellen zur Bildung von Tochtersternen und zur vollkommenen normalen Zellteilung; in der Riesenzelle vermehrt sich nur die Zahl der chromatischen Elemente und der Teilstücke des Riesenkernes, im Protoplasma lassen sich aber keine Spuren einer Teilung nachweisen. Der rekonstruierte Kern der infizierten Zelle nimmt eine lappige Gestalt an und wird noch größer als vorher. Dieser Umstand, daß die karyokinetische Teilung zu gleicher Zeit in allen Spermatogonien eines Bündels und in der Riesenzelle beginnt, beweist, daß die infizierte Zelle trotz der Veränderungen im Bau und der Anwesenheit des Parasiten in ihrem Innern doch den Zusammenhang mit anderen Spermatogonien nicht verloren hat und noch gegen jene Reize empfindlich geblieben ist, die bei intakten Zellen die karyokinetische Teilung verursachen.

Die durch Teilung auf der Oberfläche der Riesenzelle entstandenen Spermatogonien werden niemals zu Spermatocyten oder gar zu Spermatozoiten umgestaltet. Sie bewahren hingegen den Charakter der Epithelzellen und bilden eine kompakte epithelioide Schichte (Fig. 21). Die Infektion hat also dieses Bündel von Zellen so umgestaltet, daß die Zellen nunmehr einer weiteren Differenzierung nicht mehr fähig sind, aber unvermindert ihr Teilungsvermögen bewahren; dabei haben die Spermatogonien denselben Charakter erworben, den sie während der embryonalen Entwicklung gehabt haben. Diese Metaplasie der Spermatogonien ist umsomehr interessant, als sie zur Zeit der geschlechtlichen Reife des Wirtstieres erfolgt.

Es geschieht oft, daß die Spermatogonien sich nicht genügend rasch teilen, oder nicht gänzlich auseinandergespreizt werden; in diesen Fällen sieht man auf der Oberfläche der Riesenzelle nur einzelne Gruppen von Zellen, die radiär um einen Punkt angeordnet liegen (Fig. 6, 7, 16); die Riesenzelle umschließt aber den Parasiten vollständig. Sie bildet für denselben ein natürliches Medium in dem er fast sein ganzes Leben verbleibt (Fig. 2—13, 19—21. Phot. 11 a). Allmählich wird aber die Wirtszelle so ausgenützt, daß gewöhnlich, nachdem der Parasit die Grenze seines Wachstumsvermögens erreicht hat, nur eine dünne protoplasmatische Hülle von derselben übrig bleibt. Die an der Riesenzelle haftenden Spermatogonien fallen teilweise oder ganz (Fig. 23) ab; offenbar kommt

nach der Hypertrophie eine Degeneration und Atrophie zustande.

Wir haben bis jetzt nur die Veränderungen geschildert, die in den Wirtszellen unter dem Einfluß des Parasiten entstehen, ohne jedoch von dem innigen Verhältnis zu sprechen, welches zwischen den Kernen des Parasiten und der Wirtszelle zustande kommt. Es handelt sich um eine morphologisch nachweisbare Abhängigkeit der beiden Kerne voneinander, die nicht nur an Präparaten, sondern auch an lebenden Objekten sehr deutlich zu sehen ist. Besonders klar tritt aber diese Abhängigkeit in zweierlei Stadien hervor, nämlich während des raschen Wachstums, das zur Entstehung der indifferenten Individuen aus den Merozoiten führt und während der Anhäufung von Reservestoffen im Makrogameten. Wir wollen also nur diese zwei Stadien näher betrachten.

Wie wir schon gesehen haben, nimmt der Umfang des Kernes einer Spermatogonie nach dem Eindringen eines Merozoiten sehr beträchtlich zu (Fig. 15); zugleich nimmt er eine charakteristische Stellung an der langen Seite des wachsenden Parasiten ein. Die infizierte Zelle unterliegt einer sehr starken Hypertrophie und wächst allmählich zur Riesenzelle an, sein großer Kern bleibt aber immer an derselben Stelle des Körpers des Coccidiums haften und (Fig. 16) kommt oft in eine kleine Delle an dessen Oberfläche zu liegen. Jetzt beginnt die Periode des schnellsten Wachstums des Parasiten; die beiden Enden seines Körpers vergrößern sich sehr stark und biegen sich zugleich um, so daß sie den Kern der Wirtszelle von beiden Seiten zu umwachsen beginnen. Gleichzeitig bildet sich zwischen dem Kerne des Parasiten und derjenigen Stelle seiner Oberfläche, wo sich der Wirtskern anschmiegt, ein sehr dichter, protoplasmatischer Strang (Fig. 16); man bekommt den Eindruck, als wenn es zwischen beiden Kernen eine Strömung im Protoplasma gäbe. Der Kern und das Karyosom des Coccidiums zerfällt eben in dieser Zeit, so wie wir es schon oben (und 1905) beschrieben haben, und ein Teil des Chromatins wird an das Protoplasma abgegeben; man sieht oft eine radiäre Anordnung der Waben um den Kern von *Caryotropha* herum (Fig. 16, 18 und Phot. 18 a, b), die als ein Ausdruck der vom Kerne ausgehenden, chromatinreichen Strömungen anzusehen ist. *Caryotropha* sieht in diesem Stadium, von

der Seite des Wirtskernes aus gesehen, sehr charakteristisch aus (Fig. 17). Man sieht ihre beiden Körperenden, welche den Riesenkern umwachsen; infolgedessen bildet sich eine tiefe Einsenkung im Coccidienkörper in die der Wirtskern zu liegen kommt. Durch weiteres Wachstum wird die Einsenkung zu einer schmalen Spalte, die auf den Längsschnitten durch das Coccidium gleichwie ein intrazellulärer Kanal aussieht (Fig. 18, Phot. 18 a, b). Über der so gebildeten Spalte liegt der Riesenkern: das untere Ende dieses spaltförmigen Kanals reicht bis zum Kerne des Parasiten; auf solche Weise entsteht eine unmittelbare Verbindung zwischen dem Kerne der *Caryotropha* und dem der hypertrophierten Wirtszelle. Solche Bilder wie auf der Figur und Photographie 18 sind sehr häufig zu sehen; den Namen „*Caryotropha*“ haben wir infolge der Beobachtung solcher Stadien gewählt.

Auf grund der obenangeführten morphologischen Tatsachen lassen sich einige Schlüsse auf die Physiologie des Parasiten ziehen. Wir haben überhaupt bis jetzt keinen besseren Weg, um in das physiologische Geschehen eines in einer Zelle eingeschlossenen Parasiten einzudringen als die morphologische Forschung.

Wie wir schon gesehen haben, beginnt das Wachstum des Sporozoiten und des Merozoiten mit sehr rascher Zunahme an Volumen, besonders an dem des Kernes (Fig. 15) infolge der Aufnahme von Flüssigkeit; in dieser muß natürlicherweise das Wasser den Hauptbestandteil bilden. Eine solche Wasseraufnahme kann aber nur unter der Bedingung zustande kommen, wenn zwischen dem Parasiten und der umgebenden Flüssigkeit eine Differenz im osmotischen Drucke entsteht; die Aufquellung des Kernes der wachsenden *Caryotropha* weist also auf das Vorhandensein osmotisch aktiver Stoffe in seinem Innern. Das Wachstum durch Flüssigkeitsaufnahme kann aber nur so lange dauern, solange die Druckdifferenz zwischen der Zelle und seinem Medium besteht und solange der äußere Druck größer ist als der Turgor in der Zelle; die Zunahme der Turgeszenz kann aber dadurch verhindert werden, daß die osmotisch aktiven Stoffe in der Zelle in unlösliche oder osmotisch inaktive Verbindungen übergeführt werden. Alle diese Bedingungen scheinen bei dem Wachstum von *Caryotropha* völlig zur

Geltung zu kommen. Wir wissen, daß die Perioden des schnellsten Wachstums zur Zeit der direkten Verbindung des Coccidienkernes mit dem der Wirtszelle mittels des spaltförmigen Kanals verläuft. Der Parasitenkern berührt dann die Oberfläche des Körpers, er kann also direkt aus der Umgebung Stoffe aufnehmen. Er quillt auf, wird locker und verliert seine ihn scharf vom Protoplasma abhebende Grenzschichte; ein Teil seines Chromatins geht in das Protoplasma über. *Caryotropha* nimmt also mit ihrem Kerne die flüssigen Stoffe aus dem Verbindungskanal auf, was nur durch osmotische Druckdifferenz zwischen ihrem Kerne und der umgebenden Flüssigkeit zu erklären ist; die Stoffe im spaltförmigen Kanal können aber vor allem aus den Produkten der Tätigkeit des Wirtskernes bestehen; die Arbeit des Wirtskernes wird also direkt vom Parasitenkerne ausgenützt. Zugleich werden aber vom Coccidienkerne die Stoffe in das Protoplasma abgegeben und zwar als Chromidialsubstanz. Offenbar werden die vom Kerne aufgenommenen Produkte in eigenes Chromatin umgewandelt und in dieser Form gehen sie in das Protoplasma über. Die Alveolen des Protoplasmas vergrößern sich sehr bedeutend; wahrscheinlich werden darin die aufgenommenen Stoffe aufgespeichert. Während des raschen Wachstums bildet *Caryotropha* viel mehr Enchylema in den Waben als von jener Substanz, aus welcher die Wabenwände bestehen.

Das Wachstum dauert nur so lange, als der Kern des Parasiten den Verbindungskanal berührt; hat er sich einmal zurückgezogen, so wird das nierenförmige Coccidium rundlich und die aufgespeicherten Stoffe werden nun verarbeitet; infolge des Verschwindens des Chromidiums wird das Protoplasma hell und durchsichtig, seine Alveolen werden, wie wir schon gesehen haben, bedeutend kleiner und der Kern gänzlich rekonstruiert. Alle diese Vorgänge, die nach der Periode der Nahrungsaufnahme erfolgen, können als morphologischer Ausdruck der Periode der Assimilation aufgefaßt werden.

Eine andere Reihe von Veränderungen sieht man am wachsenden Makrogameten, in dem die Reservestoffe angehäuft werden. Auch bei diesen Zellen (Fig. 20, Phot. 31) lagert sich der Wirtskern auf einer Seite des Parasiten auf; manchmal drückt er sich sogar in eine kleine Delle auf dem Coccidium ein. Trotz der innigen Be-

rührung des Wirtskernes mit *Caryotropha* kommt es aber doch niemals zur Bildung des Verbindungskanals zwischen den beiden Kernen. Jedoch entsteht zwischen dem Coccidiumkerne und jener Stelle der Oberfläche des Parasiten, an die sich der Wirtskern anschmiegt, ein Strang von dichtem Protoplasma, in dem zuerst die als Reservestoffe dienenden Fettkörnchen entstehen. Diese Körnchen (Phot. 31) sind unter der Oberfläche des Coccidiums sichtbar, scheinen aber später seinem Kern näher zu rücken und erst nachher ziehen sie sich weiter in das Protoplasma zurück. Auf grund dieser Beobachtungen kann man den Schluß ziehen, daß *Caryotropha* während des Ansammelns der Reservestoffe direkt die Arbeit des Wirtskernes ausnützt. Zerfällt der Wirtskern zufälligerweise in 2 Teile, so ziehen sich zwei Stränge von Fettkörnchen von den beiden Teilen in der Richtung nach dem Parasitenkern hin (Phot. 32).

Die Entstehung von Fett im Protoplasma von *Caryotropha* könnte auf zweierlei Weise erklärt werden: entweder könnte hier eine direkte Aufnahme von Fett in Emulsionsform stattfinden, oder es handelt sich um eine Synthese aus Rohstoffen, die von der Wirtszelle geliefert werden.

Für die erste Möglichkeit könnte der Umstand sprechen, daß man manchmal ziemlich zahlreiche Fettkörnchen zwischen den Spermatogonien, die sich um die Wirtszelle gruppieren, nachweisen kann. Man könnte also eine direkte Übermittlung von Fett vermuten, wie sie etwa von seiten der Follikelzellen stattfindet. Diese einfache Erklärung ist aber nicht anzunehmen, da man niemals in der Wirtszelle selbst eine größere Menge von Fett finden kann, sondern höchstens und ausnahmsweise nur einzelne kleine Körnchen.

Es bleibt also nur die Möglichkeit übrig, daß das Fett durch Synthese im Coccidium selbst entsteht. In jungen Makrogameiten findet man Fettkörner nur im dichten Protoplasma zwischen beiden Kernen; in älteren (Phot. 31, 32) findet man sie vorwiegend in der Umgebung des Coccidienkernes; diese Verteilung der Fettkörnchen weist darauf hin, daß sie als Produkt des Stoffwechsels des Parasiten entstehen.

Wir haben schon oben betont, daß es solche Fettröpfchen im *Coccidium* gibt, die mit Osmiumsäure nur gebräunt werden, aber auch Safraninfärbung aufweisen. Manchmal überwiegt die letztere so stark, daß man nur eine Spur der Osmiumwirkung erkennen kann. Es finden sich also alle Übergänge zwischen den „plastischen“ Granula und den Fettkörnchen. Die letzteren scheinen also nicht aus Fett allein gebildet zu werden, sondern aus einem *Stroma* in dem erst Fett eingelagert wird; das *Stroma* scheint aus Proteinstoffen zu bestehen, ähnlich den plastischen Granula. Die Fettkörnchen der *Caryotropha* weisen also eine ebensolche Struktur, wie die Dotterkörnchen in den Eizellen auf; damit ist auch ihre Bedeutung als Reservestoffe sehr leicht verständlich.

Die Lagerung und die Beschaffenheit der Fettkörnchen bei *Caryotropha* weist darauf hin, daß dieselben als Produkt des Stoffwechsels des Parasiten entstehen müssen. Das Material zu ihrer Bildung kommt aber aus der Wirtszelle; solche Bilder wie die Photographie 31 und 32 lassen keinen Zweifel darüber zu. In welcher Form aber dieses Material zugeführt sein muß, das läßt sich auf grund einer morphologischen Untersuchung allein nicht erklären.

Wenn wir also schon nachgewiesen haben, daß das Wachstum durch die Verarbeitung der aufgenommenen Stoffe und die Fettbildung auch durch eigenen Stoffwechsel des Parasiten bedingt wird, so kommen wir zu dem Schluß, daß *Caryotropha* zwar die von der Wirtszelle gebildeten Stoffe auf osmotischem Wege aufnimmt, daß diese aber nicht unverändert einverleibt, also nicht direkt assimiliert werden, sondern nur daß sie als Nahrung dienen, die vor der Assimilation vollkommen umgewandelt wird. Diese Nahrung wird vorwiegend von dem Kerne der Wirtszelle vorbereitet; es ist somit der Stoffwechsel des Parasiten von dem der Wirtszelle abhängig.

Auf grund obiger Erwägungen werden auch gewisse Eigentümlichkeiten im Bau der *Caryotropha* verständlich. Wir wissen, daß dieselbe nur eine ovoide Gestalt behält, solange sich der Wirtskern nicht an ihrer Oberfläche ansetzt. Von diesem Augenblicke an bekommt *Caryotropha* eine eigentümliche Orientierung des Körpers.

Sie beginnt nur von dieser Seite des Körpers Nahrungsstoffe aufzunehmen, wo sich der Wirtskern befindet; der Raum zwischen ihrem Kerne und dem der Wirtszelle wird als eine Art von Körperachse differenziert. An dieser Achse entlang werden die Nährstoffe aufgenommen; an beiden Seiten derselben Achse vollzieht sich das Wachstum ganz symmetrisch; während der Reifung des Makrogameten verlängert sich sein Kern in der Richtung der Achse ebenso nach der Befruchtung fällt die Kernspindel mit der Achse zusammen; das Mikropyle bildet sich an einem Ende derselben Achse. Es ist also ganz klar, daß infolge der vorwiegend auf einer Körperseite stattfindenden Nahrungsaufnahme *Caryotropha* eine andere Symmetrie und einen anderen Körperbau aufweist als fast alle anderen Coccidien. Diese Erscheinung erinnert sehr an die Orientierung der Eizellen infolge der speziellen Ernährungsbedingungen (Korschelt, Boveri, Wheeler, u. v. a.) und bildet einen Beweis für die Bedeutung der Ernährung als eines morphogenetischen Faktors.

Unter den *Coccidien* finden wir nur vereinzelte Beispiele der Veränderung der Körperform infolge der Ernährung. Das beste Beispiel dafür bildet *Coccidium mitrarium* Lavéran et Mesnil, das sich auf Zellen entwickelt, und *Adelea dimidiata coccidioides* Léger et Duboscq. Die *Gregarinen* bieten noch schönere Beispiele dafür, wie es besonders aus der Abhandlung von Léger über *Taeniocystis mira* klar zu ersehen ist.

Die durch die Parasiten in den Wirtszellen hervorgerufenen Veränderungen wurden schon des öfteren behandelt. In unserer Abhandlung von 1901 haben wir die damaligen Resultate der diesbezüglichen Forschungen eingehender besprochen. Dann wurde dasselbe Thema, jedoch nur bezüglich der Gregarinen, von Léger und Duboscq (1902 u. 1904) näher bearbeitet; in Abhandlungen von Schaudinn, Caullery, Mesnil, Laveran, Smith u. Johnson, Woodcock, Brasil, Minchin, Lühe, u. v. A. finden wir viele Beobachtungen oder Diskussion der Verhältnisse, die in einer infizierten Zelle zustande kommen können. Fast alle Autoren stimmen darin überein, daß ein Parasit eine infizierte Zelle in einem Reizzustand versetzen und zu deren Hypertrophie führen kann; nach dem übermäßigen Wachstum tritt aber eine Degenera-

tion ein. Die Bildung von vielkernigen Zellen wurde nur von Léger und Duboscq (1904) nachgewiesen; wahrscheinlich findet derselbe Vorgang auch im Darne von *Gryllomorpha* infolge der Aktion von *Gregarina davinii* statt. Bei *Stylorhynchus oblongatus* und *St. longicollis* wurde ein Zusammenhang des Epimerits der Gregarine mit dem Wirtskerne beobachtet. Die beiden zuerst genannten Autoren haben auch eine eigentümliche Wirkung von *Ptercephalus* auf die Epithelzellen konstatiert; der große Parasit, der sich auf der Oberfläche der Epithelschichte auflagert, verhindert die darunter liegenden Zellen, ihre Sekretion in das Darmlumen zu ergießen. Léger u. Duboscq glauben, daß dadurch die Epithelzellen, die weder vom Darmlumen eine Nahrung erhalten können, noch ihre sekretorische Tätigkeit entwickeln können, deshalb jung bleiben und infolge der Reizung sich teilen können. Alle obenangeführten Tatsachen sind aber nicht direkt mit den infolge der *Caryotropha* auftretenden Veränderungen vergleichbar, denn nirgends kommt es zu einem so innigen Zusammenhange des Parasiten mit der Wirtszelle wie bei unserem Coccidium. (Natürlicherweise kommen hier die Kernparasiten, z. B. *Cyclospora caryolytica*, *Stenophora*, *Cytoryctes variolae* u. s. w. nicht in Betracht). Wir finden aber in der botanischen Literatur ein schönes Beispiel, das sehr an die Vorgänge bei *Caryotropha* erinnert, nämlich die intrazelluläre *Mycorhiza*. Nach den Angaben von Janse, Groom und besonders von Shibata dringt ein Myceliumfaden in eine Pflanzenzelle hinein und wächst geradeaus in der Richtung nach dem Wirtskerne; dieser wird (nach Shibata) stark hypertrophisch und weicht vor dem Pilzfaden. Der Pilz wächst aber immer in der Richtung des Kernes und kommt mit demselben in innige Berührung; sein Wachstum ist also offenbar von dem Stoffwechsel des Wirtskernes abhängig. Obwohl die weiteren Vorgänge bei *Mycorhiza* ganz anders sind, so finden sich doch in der Periode des raschen Wachstums des Pilzes viele Ähnlichkeiten mit dem Wachstum von *Caryotropha*.

Die Frage nach der Art und Weise der Einwirkung des Parasiten auf die Wirtszelle ist nicht leicht zu beantworten. Ein in eine Zelle eindringender Parasit, der sich sogleich stark vergrößert, muß sie mechanisch reizen. Schaudinn glaubt auch darin die erste Ursache der Reizung zu erblicken; jedoch das wichtigste Moment der Einwirkung des Parasiten auf die Wirtszelle besteht darin, daß

der Parasit der Wirtszelle viel Substanz entzieht und daß diese infolgedessen für ihren eigenen Bedarf und für den Parasiten arbeiten muß, was sich als Hypertrophie äußert. Dieser Auffassung schließt sich auch Léger und Duboscq an; in unserer Abhandlung von 1901 haben wir betont, daß der in der Wirtszelle wohnende Parasit alle seine Produkte der Dissimilation in dieselbe abgeben muß und ihr auf diese Weise einen chemischen Reiz erteilt.

Die auf grund der Untersuchung von *Caryotropha* gesammelten Beobachtungen haben uns belehrt, daß nicht alle in der Wirtszelle beobachteten Veränderungen auf eine Ursache zurückgeführt werden dürfen. Im ersten Augenblicke nach dem Eindringen des Parasiten kann man an einen mechanischen Reiz denken, der aber nicht durch die Bewegungen des Sporozoiten oder Merozoiten, sondern durch die plötzliche Wasserentziehung und den Druck, den der schnell wachsende Parasit auf die Zelle ausüben muß, verursacht wird. In den späteren Stadien kann die Nahrungsentziehung als Reiz auf die Wirtszelle wirken, aber eine gleichzeitige chemische Einwirkung des wachsenden Parasiten ist auch sehr wahrscheinlich. Man kann also verschiedene Ursachen anführen, die wahrscheinlich gleichzeitig auf die Wirtszelle einwirken können.

Wenn durch die Annahme verschiedenartiger Einwirkung des Parasiten auf die Wirtszelle die Reaktion in derselben verständlich wird, so bleibt jedoch die Hemmung der Differenzierung der die Riesenzelle umgebenden Spermatogonien völlig ohne Erklärung. Wir müssen auch offen erklären, daß die morphologische Forschung uns in dieser Hinsicht nicht viel versprechend erscheint, denn es handelt sich um Lösung der äußerst schwierigen Frage nach der eigentlichen Ursache, die den Spermatogonien das Differenzierungsvermögen, nicht aber das Vermehrungsvermögen raubt, oder — wenn man sich der von R. Hertwig eingeführten Ausdrücke bedienen wollte — der Frage nach der Rückkehr von der *organo-*typen in die *cytotyp*e Teilungsweise. Auf grund der von uns geschilderten Tatsachen könnte man viele Vermutungen aussprechen. So z. B. wäre die Annahme möglich, daß alle Zellen in einem Spermatogonienbündel infolge der Infektion in einen Hungerzustand geraten und deswegen zur cytotypen Teilung gereizt werden; wir müssen aber sogleich bemerken, daß es auch nicht ausgeschlossen erscheint, daß die der Riesenzelle anhaftenden Spermatogonien von derselben Nahrungsstoffe im Überschuß beziehen und sich deswegen

schnell vermehren können. Wir wollen also diese Frage unentschieden lassen, da wir in der Morphologie des Vorganges zu wenig Anhaltspunkte für deren Lösung finden; wir begnügen uns mit der Feststellung der Tatsache, daß infolge der Anwesenheit des Parasiten hoch differenzierte Zellen nicht nur zur weiteren Differenzierung unfähig werden, sondern auch in einen viel primitiveren Zustand zurückkehren und den embryonalen Charakter wieder erreichen; es liegt also eine durch den Parasiten verursachte *Metaplasie* vor.

Die Erscheinungen der Hypertrophie der Zellen, der Hyperchromatose der Kerne, der Bildung der Riesenzellen, der lebhaften Vermehrung des umgebenden Gewebes und schließlich der Metaplasie der Spermatogonien, die alle unter der Einwirkung von *Caryotropha* zustande kommen, erinnern lebhaft an ebensolche Vorgänge, die in Neoplasmen, besonders in malignen Geschwülsten angetroffen werden. Wir wollen es aber mit Nachdruck betonen, daß wir diese Erscheinungen nicht zu Gunsten der Parasitentheorie der Geschwülste anführen. Zwar kommen alle obenangeführten Tatsachen unter dem Einfluß des Parasiten zustande, jedoch kann man sich ihn so denken, daß der Parasit die Lebensbedingungen der infizierten Zellen vollständig verändert; nicht der Parasit selbst, sondern nur die veränderten Lebensbedingungen wären also als Ursache der anormalen Entwicklung der Spermatogonien anzuführen. Wir glauben, daß, wenn eine andere Ursache (z. B. andauernder Hungerzustand oder übermäßige Ernährung oder aber rein chemische Reize) auf dieselbe Weise die Lebensbedingungen der Zellen zu verändern imstande wäre, wie es der Parasit getan hat, auch ähnliche Effekte erwartet werden müßten, wie sie unter dem Einfluß des Parasiten zustande kommen.

Die Veränderungen im Kerne von *Caryotropha*, die während des Wachstums dieses Tieres zu sehen sind, bilden einen neuen Beweis für die Bedeutung des Kernes für die konstruktiven Prozesse in der Zelle. Aus den Arbeiten von Korschelt, Hoffmann, Haberlandt u. A., die vorwiegend die Morphologie des Kernes studierten und aus den mehr physiologischen Arbeiten von Gruber, Balbiani, M. Nussbaum, Vervorn, Hofer etc., ist es schon längst bekannt, daß der Kernapparat in der Zelle bei allen

Vorgängen die zur Sekretion, zum Wachstum, zur Regeneration, Membranbildung und überhaupt zur Konstruktion führen, eine sehr aktive Rolle spielt. Bei *Caryotropha mesnili* tritt diese Bedeutung des Kernes mit aller Klarheit zutage.

Die Funktion des Kernes von *Caryotropha* ist aber, wie wir schon gesehen haben, an die des Wirtskernes innig gebunden. Da aber der Stoffwechsel in jeder Zelle mit der Funktion ihres Kernes im Zusammenhange steht, so ergibt sich daraus die Frage nach dem Verhältnis des Stoffwechsels von *Caryotropha* zu dem Stoffwechsel der Wirtszelle.

Wir haben schon gesehen, daß die Produkte der Tätigkeit des Wirtskernes von der *Caryotropha* aufgenommen werden. Zwar unterliegen sie einer nachherigen Verarbeitung im Körper des Coccidiums selbst, jedoch das rasche Wachstum des Parasiten und die große Menge von Reservestoffen, die angehäuft werden, beweisen, daß von der Wirtszelle nur sehr leicht assimilierbare Stoffe zugeführt werden müssen. Diese können aber nur dann entstehen, wenn der Stoffwechsel der Wirtszelle dem des Parasiten sehr ähnlich verläuft, oder, anders gesagt, wenn der Parasit dem Stoffwechsel der Wirtszelle vollkommen angepaßt ist. In dieser Hinsicht erinnert *Caryotropha* an manche Eizellen der höheren Tiere, die nach Korschelt von den Nährzellen Material zum Wachstum und Reservestoffe bekommen.

Bei *Caryotropha* läßt sich die Anpassung des Parasiten an den Stoffwechsel der Wirtszelle, wie wir gesehen haben, sogar morphologisch nachweisen; diese Tatsache macht uns auch das Vorkommen dieses Tieres verständlich. Wie schon oben betont wurde, findet man *Caryotropha* nur in *Polymnia nebulosa* und nur in den Spermatogonien; sogar in weiblichen Individuen derselben Gattung ist dieses Coccidium nicht zu finden; es ist aber klar, daß dieses Tier nirgends dieselben Lebensbedingungen finden kann, denen es so streng angepaßt ist, als nur eben in den männlichen Zellen von *Polymnia nebulosa*.

Die enge Begrenzung des Vorkommens des Parasiten infolge seiner strengen Anpassung an den Stoffwechsel der Wirtszelle erlaubt uns, manche allgemeine Schlüsse auf das Leben der Parasiten zu ziehen. Es ist ja gut bekannt, daß manche Parasiten streng an eine Art des Wirtstieres gebunden sind, während andere sich

leicht auf verschiedene Arten der Wirtstiere übertragen lassen, und manche nur auf die systematisch nächstverwandten Arten übertragbar sind. Von den Blutparasiten sind die in den Blutkörperchen lebenden am schwersten überimpfbar (die Hämosporidien); durch leichtere Übertragbarkeit zeichnen sich die im Blutplasma lebenden Tiere aus; es ist aber bekannt, daß das Blutplasma verschiedener Arten weniger Differenzen in chemischer Zusammensetzung aufweist als die Blutkörperchen derselben Arten (Bunge). Von den Darmparasiten können die mit einem gut entwickelten, eigenen Verdauungsapparat und eigener Verdauung ausgestatteten Parasiten sehr leicht verschiedene Tierarten infizieren (z. B. verschiedene Nematoden), während diejenigen, welche ihre Nahrung direkt mit der Körperoberfläche aufnehmen (z. B. Taenien, Echinorhynchen und vielleicht auch Gregarinen), die also von der Verdauung und von dem Stoffwechsel des Wirtstieres mehr abhängig sind, gewöhnlich auch an eine Art des Wirtstieres gebunden sind. Von den intrazellulären Parasiten wissen wir noch zu wenig; es scheint aber, daß sie gewöhnlich nur in einer Tierart schmarotzen können. Wir können in den Rahmen der vorliegenden Abhandlung nicht näher auf die einzelnen Beispiele eingehen; daraus jedoch, was schon oben betont wurde, geht klar hervor, daß die Übertragbarkeit eines Parasiten auf verschiedene Tierarten um so weniger möglich ist, je mehr der Stoffwechsel des Parasiten von dem des Wirtstieres abhängig wird¹⁾. *Caryotropha mesnili* stellt ein Beispiel eines solchen Parasiten dar, bei dem die obenbesprochene Abhängigkeit *ad extremum* entwickelt ist und sich sogar morphologisch nachweisen läßt.

Auf welche Weise sich der Wirt gegen den Parasiten verteidigt, geht klar aus der obigen Beschreibung hervor. *Caryotropha* ist fast ihr ganzes Leben in einer Zelle eingeschlossen; die Spermatogonien aus dem infizierten Bündel umgeben die Wirtszelle mit einer einheitlichen Schichte; die schädliche Wirkung des Parasiten

¹⁾ Den normalerweise eintretenden Wirtswechsel könnte man auf diese Weise erklären, daß der Parasit in verschiedenen Stadien des Lebens an den Stoffwechsel verschiedener Tiere angepaßt ist; darüber gibt es aber bis jetzt leider zu wenig Untersuchungen.

erstreckt sich also nur auf die nächste Umgebung und nicht auf den ganzen Organismus des Wirtes.

Sobald aber der Parasit die Wirtszelle verläßt, wird er von den Fagocyten überfallen, wie wir es schon (1903) beschrieben haben. Die in der Leibeshöhle von *Polymnia nebulosa* sich befindenden Oocysten werden von den Fagocyten eingeschlossen (II), können sich aber noch eine Zeit lang weiter entwickeln. Endlich aber können sie der schädlichen Aktion nicht länger widerstehen, ihre Membran wird gelblich oder sogar bräunlich; ebenso werden auch die Sporocysten stark verändert, ihre runde und glatte Oberfläche wird ge-

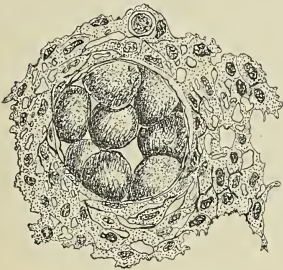


Fig. 2.



Fig. 3.

faltet (III), schließlich degeneriert der ganze Inhalt der Oocyste und wird von den Fagocyten aufgenommen. Auf diese Weise werden viele Parasiten vernichtet.

Diejenigen Oocysten, die den Angriff der Fagocyten glücklich überstanden haben, oder von denselben gar nicht berührt worden sind, werden mit den Geschlechtszellen nach außen entleert. Wir glauben, daß die Infektion neuer Wirtstiere dadurch zustande kommt, daß die *Polymnia*, die von allerlei Detritus lebt, die Sporocysten verschluckt und dieselben im Darne zum Bersten oder Auflösen bringt. Die freien Sporozoiten müßten zuerst die dünne Darmwand durchbohren, um in die Leibeshöhle zu gelangen. Leider war es nicht möglich, den Weg experimentell zu erforschen.

Die Stellung im Systeme der Sporozoën ist für *Caryotropha mesnili* Sied. leicht zu charakterisieren. Sie gehört zu den *Coccidien* und der Familie der *Polysporocystidae*; sie stellt eine besondere Art und Gattung vor.

Verzeichnis der berücksichtigten Arbeiten.

1. Berndt. Beitrag zur Kenntnis der... Gregarinen. Arch. f. Protistk. I, 1902.
2. Boveri. Über die Polarität des Seeigeleies. Verh. d. phys. nat. Vereines. Würzburg XXXIV, 1901.
3. Brasil. Recherchss sur le cycle évolutif des Selenidiidae. Arch. f. Protistk. VIII, 1907.
4. Calkins G. N. The Protozoa. N. York, 1901
5. — The phylogenetic significance of... Protozoan nuclei. Ann. N. Y. Ac. Sc. XI, 1898.
6. — Life history of *Cytoryetes variolae*. Journ. of med. Research. XI, 1904.
7. — Studies on the life history of Protozoa: I, Arch. f. Entwmech. XV, 1902; II, Arch. f. Protistk. I, 1902; III, Biol. Bull. III, 1902; IV, Journ. of exp. Zool. I, 1904.
8. — The Protozoan life cycle. Biol. Bull. XI, 1906.
9. Caullery et Mesnil. Sur un mode particulier de division nucléaire chez les Grégarines. Arch. d'anat. mic., III, 1900.
10. — — Le parasitisme intracellulaire etc.... C. R. Soc. Biol. Paris. LIII, 1901.
11. Cuénot. Recherches sur l'évolution... des Grégarines. Arch. de Biologie, XVII, 19. 0.
12. Dogiel. Beitr. zur Kenntnis der Gregarinen: I, II, Arch. f. Protistk. VII, 1906 und VII, 1907.
13. D zewiecki. Über vegetative Vorgänge im Kern und Plasma er Gregarinen. Arch. f. Protistk. III, 1903.
14. Goldschmidt. Die Chromidien der Protozoën. Arch. f. Protistk. V, 1904.
15. — und Popoff. Die Karyokinese der Protozoën. Arch. f. Protk. VIII, 1907.
16. Gonder. Beitr. zur Kenntnis der Kernverhältnisse bei den... Infusorien. Arch. f. Protistk. V, 1904.
17. Groom. On *Thismia aseroë* and its Mycorrhiza. Ann. of. Bot. IX, 1905.
18. Gurwitsch. Morphologie und Biologie der Zelle, Jena, 1904.
19. Hertwig R. Die Protozoën und die Zelltheorie. Arch. f. Protistk. I, 1902.
20. — Über physiologische Degeneration bei Protozoën Sitzber. der Ges. f. Morph. u. Phys. München, 1900
21. — Über physiologische Degeneration bei *Actinosphaerium Eichhorni*. Festschrift f. E. Haeckel. Jena, 1904.
22. Hoffmann. Über die Ernährung der Embryonen von *Nassa mutabilis*. Z. f. wiss. Zool. LXXII, 1902.
23. Janse. Les endophytes radicaux des quelques plantes javanaises. Ann. de Jard. bot. de Buitenzorg, XIV, 1896.
24. de Saint Joseph. Les Amélides polychètes des côtes de France. Ann. de Sc. natur. Zoologie, III, 1906.
25. Korschelt. Beitr. zur Morphologie und Physiologie des Zellkernes. Zool. Jahrb. IV, 1891.
26. Laveran et Mesnil. Sur quelques particularités de l'évolution d'une grégarine. C. R. Soc. Biol. Paris, LII, 1900.

27. — — Sur quelques Protozoaires parasites d'une tortue d'Asie, C. R. Ac. Sc. Paris, CXXXV, 1902.
28. Léger. Les schizogregarines des Trachéates. I, Arch. f. Protistk. VIII, 1907.
29. — et Duboscq. Notes biologiques sur les Grillons. Arch. d. zool. exp. et gen. Notes, 1899.
30. — — Les Grégaires et l'épithélium intestinale. Arch. de Parasitologie, VI, 1902.
31. — — Recherches sur les Myriapodes de Corse. Arch. d. zool. exp. et gen. N. Ser. I, 1902.
32. — — Nouvelles recherches sur les grégaires et l'épithélium. Arch. f. Protk. IV, 1904.
33. Lo Bianco. Notizie biologiche. Mitt. zool. Stat. Neapel, 1899.
34. Lühe. Die Coccidienliteratur. Zool. Zentrbl. X, 1903.
35. — Bau und Entwick. der Gregarinen. Arch. f. Protk. IV, 1904.
36. Mesnil. Chromidies et questions connexes. Bull. Inst. Past. III, 1905.
37. Minchin. The Sporozoa. London, 1903.
38. Moroff. Untersuchungen über die Coccidien. I, *Adelea zonula*. Arch. f. Protk. VIII, 1906.
39. Pérez. Le cycle évolutif de l'*Adelea mesnili*. Arch. f. Protistk. II, 1903.
40. Schaudinn u. Siedlecki. Beiträge zur Kenntnis der Coccidien. Verh. d. d. zool. Ges. 1897.
41. Schaudinn. Untersuchungen über Generationswechsel bei Coccidien. Zool. Jahrb. XII, 1900.
42. — Studien über krankheitserregende Protozoen I. Arb. a. d. kais. Gesamte, XVIII, 1902.
43. — Untersuchungen über die Fortpflanzung einiger Rhizopoden. Ebendasselbst XIX, 1903.
44. — Generations- und Wirtswechsel bei Trypanosoma und Spirochaete. Ebendasselbst XX, 1904.
45. Shibata. Cytologische Studien über die endotrophen Mycorrhizen. Jahrb. f. wiss. Bot. XXXVII, 1902.
46. Siedlecki. Étude cytologique et cycle évolutif de l'*Adelea ovata*. Ann. Inst. Past., 1898.
47. — Contribution à l'étude des changements cellulaires etc. Arch. d'anat. micr. IV, 1901.
48. — Cycle évolutif de la *Caryotropha mesnili*. Bull. de l'Ac. d. Sc. de Cracovie, 1902.
49. — Quelques observations sur le rôle des amibocytes, etc. Ann. de l'Inst. Past., 1903.
50. — Über die Bedeutung des Karyosoms. Bull. de l'Ac. d. Sc. Cracovie, 1905.
51. Smith and Johnson. On a Coccidium: *Klossiella muris*... Jour. of exp. Med. VI, 1902.
52. Schröder. Beitr. zur Entwicklungsgesch. der Myxosporidien. Verh. d. med. naturw. Vereins, Heidelberg, A. F. VIII, 1907.
53. Thon. Über den feineren Bau von *Didinium nasutum*. Arch. f. Protistk. V, 1905.

54. Woodcock. The life cycle of „Cystobia“ irregularis. Quart. Journ. of micr. Sc. L, 1906.
 55. Verworn. Psychophysiologische Protistenstudien. Jena, 1899.

Figurenerklärung.

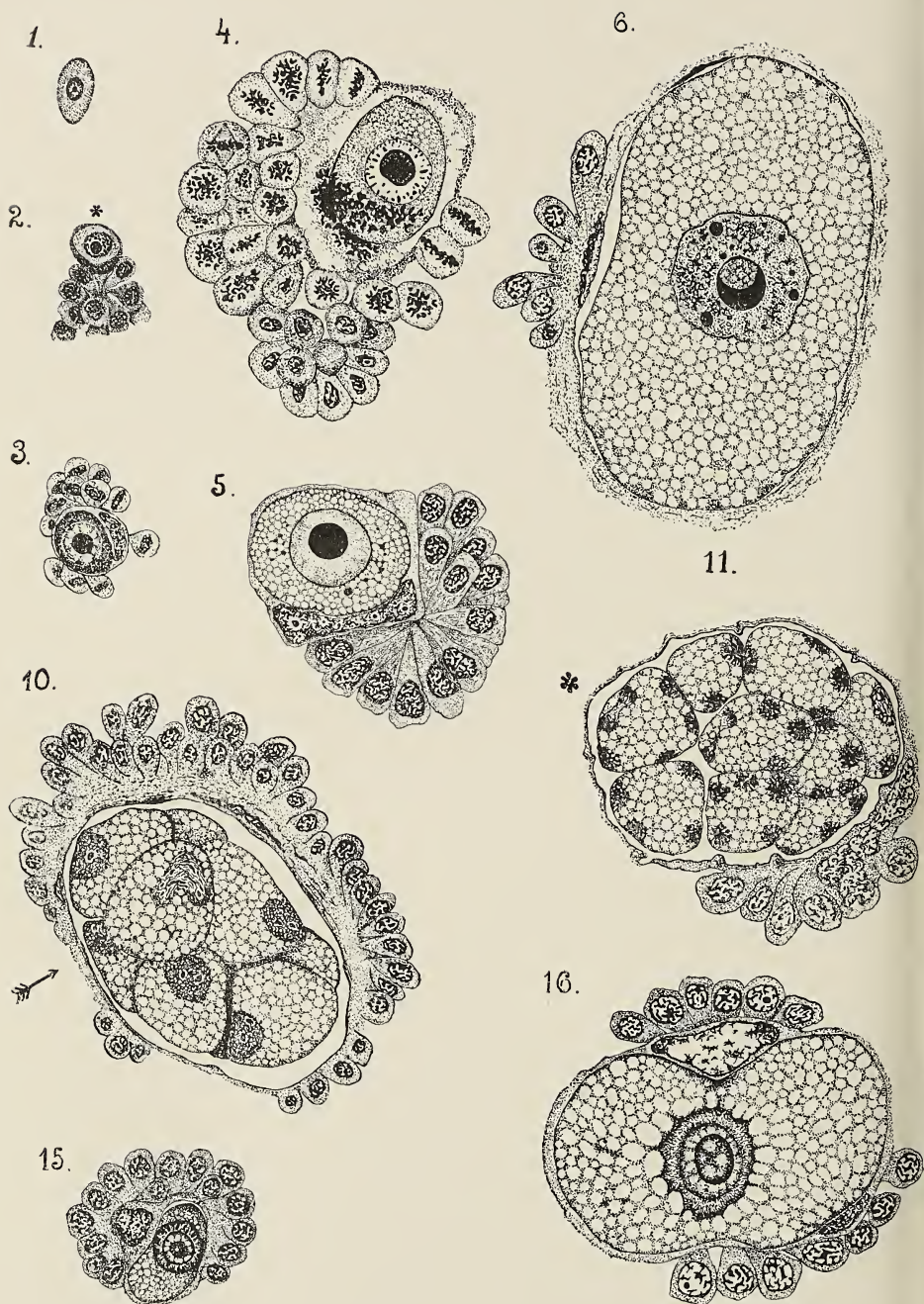
Alle Figuren auf den beiden ersten Tafeln sind aus 5–10 μ dicken Schnitten gezeichnet, mittels eines apochromatischen Immersionsobjektives von Zeiss (Ap. 1·30 und Brennsw. 2·00) und der komp. Okulare 6 und 12; die Photographien auf der Tafel XV. wurden mit demselben Objektiv, mit einer kleinen Vertikalkamera aufgenommen. Die Figuren 1, 14, 24 u. 25 b entsprechen einer Vergrößerung von 1500; alle anderen sind 760-fach vergrößert. Die Photographien 4 a, 11 a, 19 a, 31 u. 32 sind 750-fach vergrößert; Phot. 18 a ist 600-fach und 18 b 1800-fach. Die Konturen der Zeichnungen wurden mit dem Abbé'schen Zeichenapparat aufgenommen.

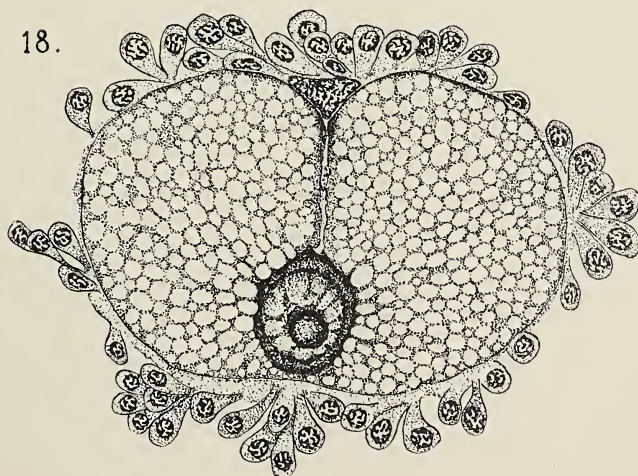
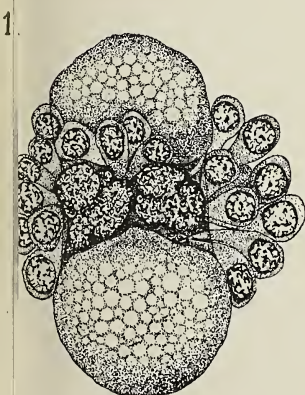
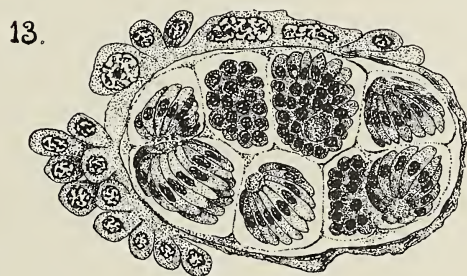
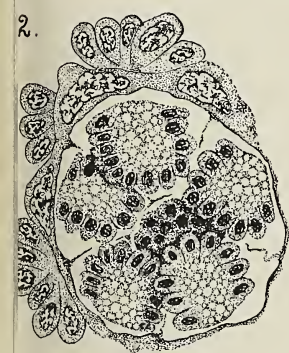
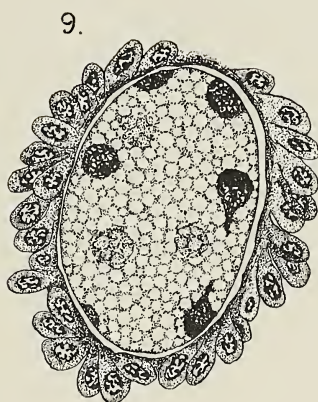
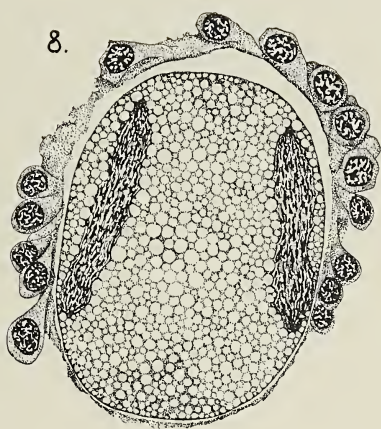
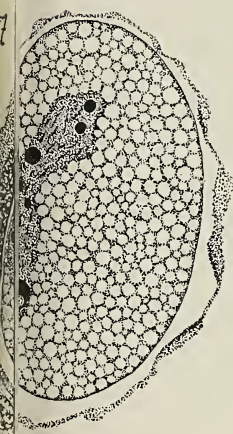
Tafel XIII.

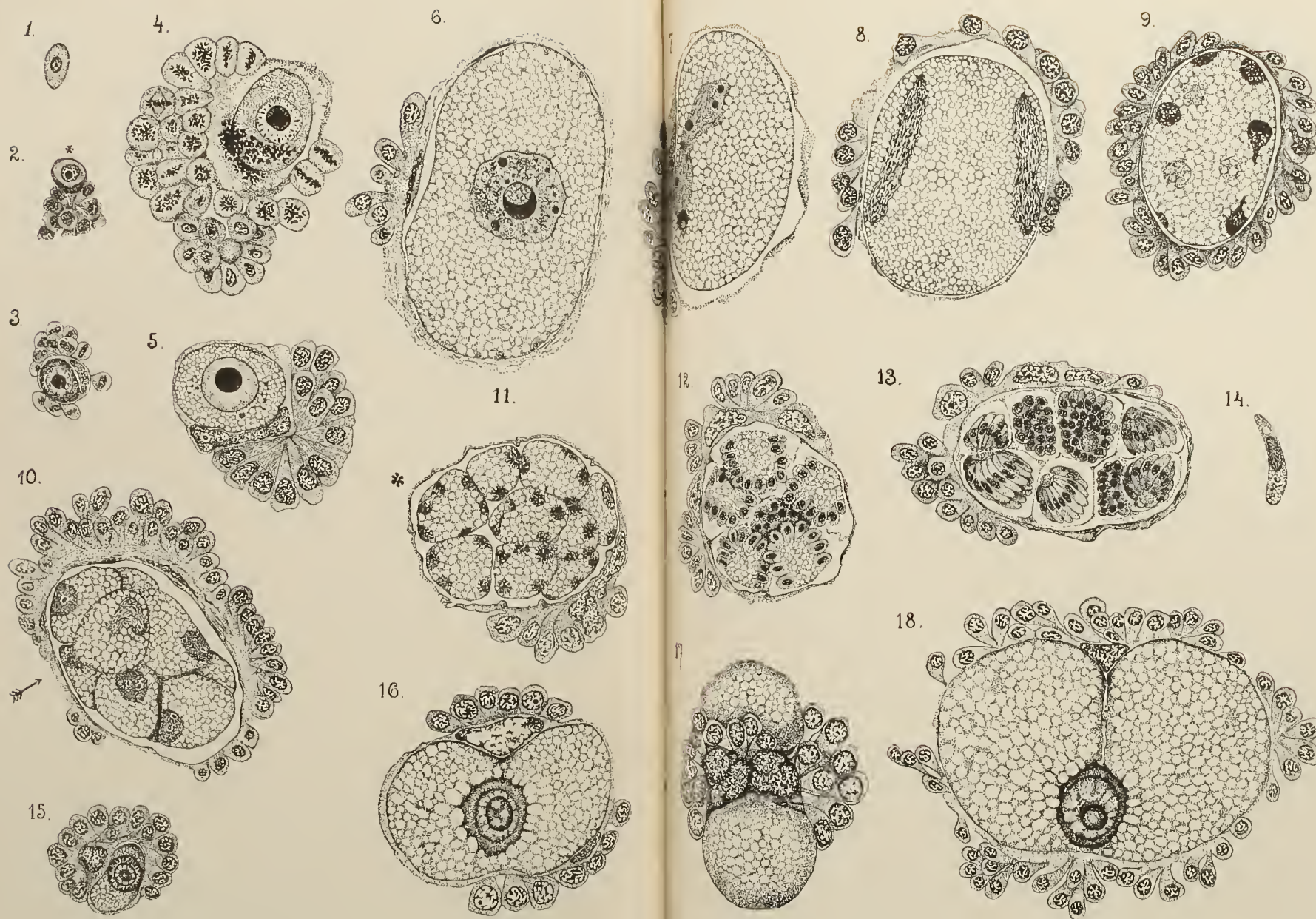
- 1) Reifer Sporozoit aus einer intakten Sporocyste.
- 2) Junges Coccidium in einer Spermatogonie (bei *).
- 3) Älteres Stadium der Fig. 2.
- 4) Ein Spermatogonienbündel in karyokinetischer Teilung begriffen. Der Riesenkern in Chromosomen geteilt.
- 5) Caryotropha in einer hyperchromatischen Zelle.
- 6) Reifes, indifferentes Individuum.
- 7) Erste Kernteilung des Coccidiums.
- 8) Zweite Kernteilung.
- 9) Weitere Kernteilungen.
- 10) Stadium der Cytomeren; in der Richtung von $\rightarrow$ ist die erste Teilung des Cytomerenkernes sichtbar.
- 11) Weitere Kernteilungen in den Cytomeren; bei * eine sehr deutliche Teilung.
- 12) Beginn der Bildung von Merozoiten.
- 13) Merozoiten in der Wirtszelle.
- 14) Ein reifer Merozoit.
- 15) Ein eben in eine Wirtszelle eingedrungener Merozoit.
- 16) Stadium des raschen Wachstums des Coccidiums.
- 17) Dasselbe Stadium wie Fig. 16, nur von der Seite des Wirtskernes aus gesehen.
- 18) Coccidium, in dem der Verbindungskanal zwischen dem Wirtskerne und seinem eigenen Kerne sichtbar ist.

Tafel XIV.

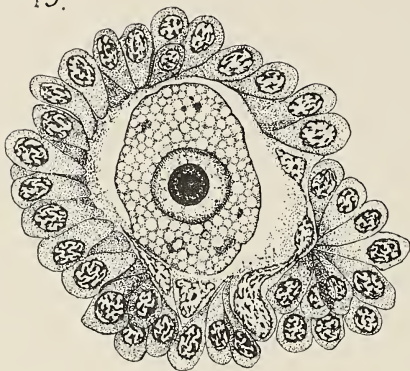
- 19) Caryotropha in einer Wirtszelle mit der sich andere Zellen vereinigen.
- 20) Ein anderes Stadium der Fig. 19. Im Protoplasma ein Chromidialfaden.



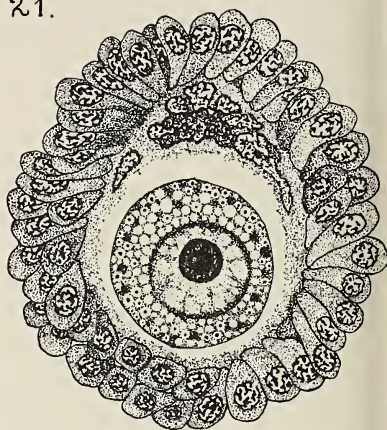




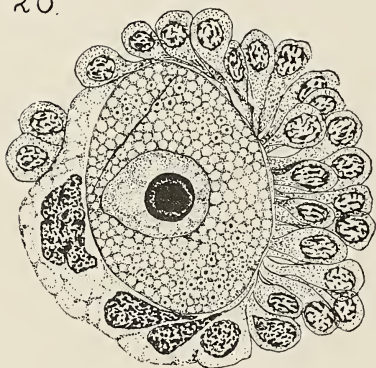
19.



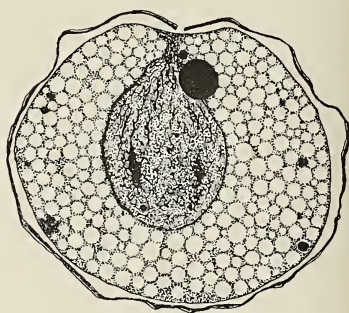
21.



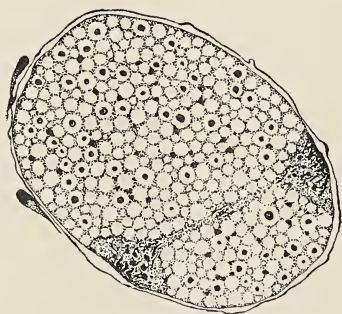
20.



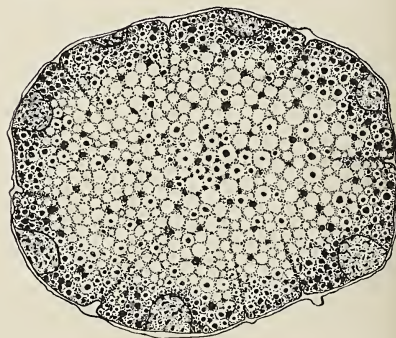
22.



27.



28.





a



b



c

24.



d

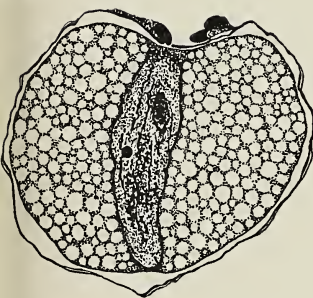


e



f

26.



25.

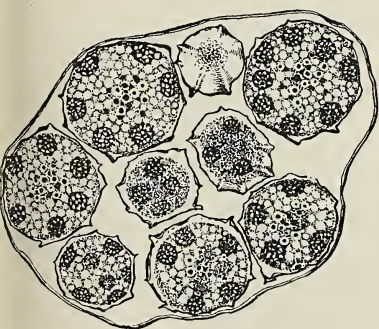


a.

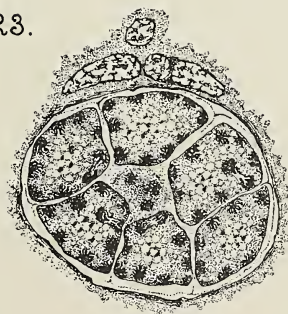


b.

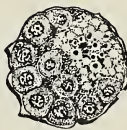
29.



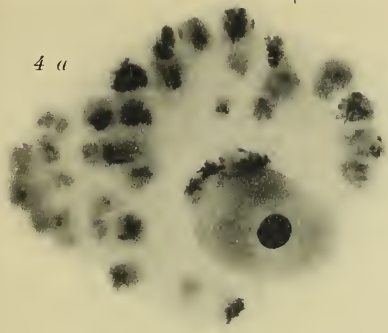
28.



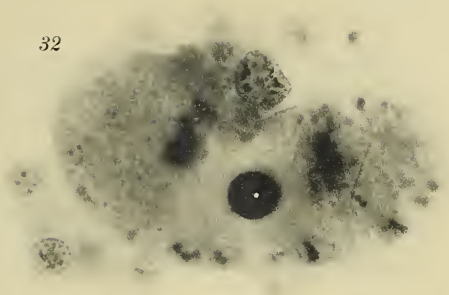
30.



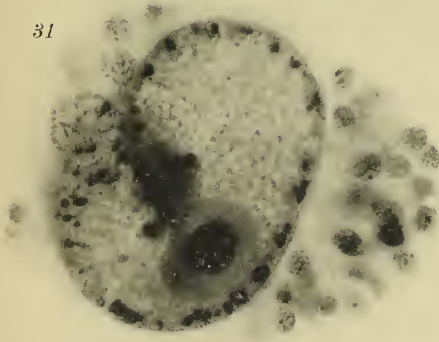
4 a



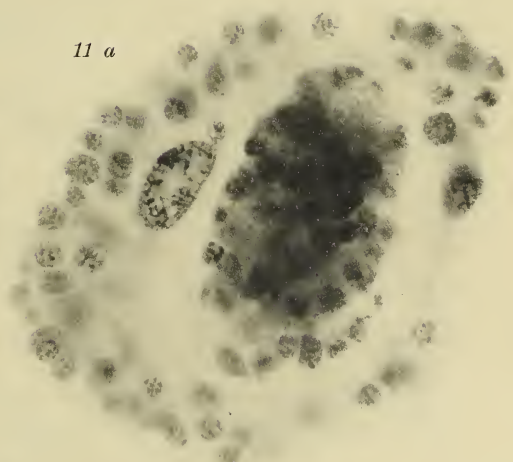
32



31



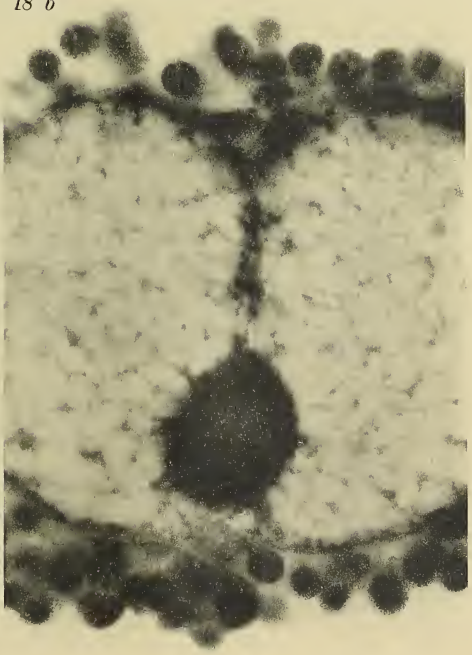
11 a



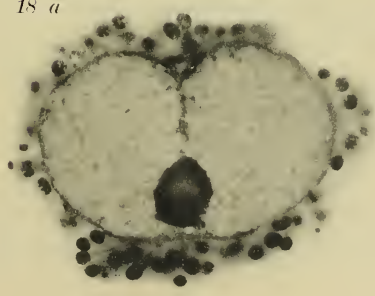
19 a



18 b



18 a



- 21) Querschnitt durch eine von den epithelioiden Zellen umgebene Caryotropha. Der freie Raum um den Parasiten ist infolge der Reagentien entstanden.
 22) Querschnitt durch einen Makrogameten; Ausstoßung des Karyosoms.
 23) Mikrogametocyten.
 24) *a—f*. Bildung der Mikrogameten; *d, e* Ausstoßung des Karyosoms. — Es wurden nur Teile des Mikrogametocyten gezeichnet.
 25) *a* Mikrogameten in der Wirtszelle, *b* Mikrogameten von zwei Seiten gesehen.
 26) Querschnitt durch einen Makrogameten unmittelbar nach der Befruchtung.
 27) Erste Kernteilung in der Oocyste.
 28) Entstehung der Sporocysten.
 29) Sporocysten in der Oocystenhülle.
 30) Sporocyste mit Sporozoiten.

Tafel XV (Photographisch).

- 4 *a*) Entspricht der Zeichnung 4.
 11 *a*) " " " 11.
 18 *a*) " " " 18.
 19 *a*) " " " 19.
 18 *b*) Der mittlere Teil der Fig. 18 *a* sehr stark vergrößert, um den Verbindungskanal zu zeigen.
 31) Entwicklung des Makrogameten. Strang von Fettkörnern im Protoplasma zwischen beiden Kernen gut sichtbar.
 32) Entwicklung des Makrogameten. Zwei Fettstränge; der eine geht von dem Wirtskerne; über den zweiten lag auch ein Teil des Wirtskernes, der aber in anderer Fläche gelegen war und deshalb nicht photographiert wurde.

27. Mme MARIE SADZEWICZ. O znużeniu fotoelektrycznym płyt metalowych. (*Sur l'ainsi dite fatigue photo-électrique des plaques métalliques*). Note préliminaire. Mémoire présenté par M. A. Witkowski m. t.

Au mois de mai 1906 j'ai terminé mes recherches expérimentales sur l'ainsi dite fatigue photo-électrique des plaques métalliques, phénomène accompagnant celui de Hallvachs (Hallvachs — Wied. Ann. 33) et consistant dans le décroissement du courant photo-électrique avec le temps d'illumination de la cathode par des rayons ultra-violets.

Je me suis servie de la méthode galvanométrique.

Voici les résultats que j'ai obtenus.

La fatigue photo-électrique augmente avec le temps, mais n'est pas proportionnelle au temps: le décroissement du courant photo-électrique est plus rapide d'abord, ensuite le courant ne décroît que

peu. Le degré de la fatigue ne dépendant pas de l'intensité primitive du courant photo-électrique, de l'état électrique de la plaque pendant l'illumination, ni de sa sensibilité photo-électrique, — le phénomène de fatigue ne fait pas part des phénomènes électriques proprement dits, (il est plutôt un phénomène lumineux) et n'est pas en liaison étroite avec le phénomène de Hallvachs.

La fatigue ne consiste pas uniquement dans le changement des qualités physiques de la surface métallique sous l'action de la lumière (corrosion); l'absorption de l'ozone sur la surface du métal n'est pas, non plus, la cause principale de la fatigue, car ce phénomène a lieu à un degré considérable dans tous les gaz (oxygène, hydrogène, azote, acide carbonique) que j'ai examinés. D'autre part, en changeant l'état de l'atmosphère qui entoure la plaque, on observe un changement remarquable dans le degré de la fatigue. J'ai observé qu'ayant enlevé partiellement l'atmosphère de la surface de la plaque métallique, en la couvrant immédiatement, pendant l'illumination, d'une lame de quartz, la fatigue n'a presque plus lieu; en faisant passer par la cellule photo-électrique un courant abondant de gaz, la fatigue est bien moindre que dans le même gaz restant en repos. L'atmosphère de gaz entourant la plaque illuminée est donc le facteur indispensable dans le phénomène de la fatigue. Les rayons ultra-violet, étant un facteur important et favorable à la fatigue, ne sont pas cependant indispensables pour que ce phénomène ait lieu (ce phénomène se produit aussi dans l'obscurité, quoique à un degré bien plus faible).

Le phénomène de la fatigue a lieu dans la couche limite où le métal et le gaz se touchent.

D'ailleurs il est encore difficile de décider, si c'est l'hypothèse de l'absorption du gaz sur la surface du métal, absorption favorisée par les rayons ultra-violet, ou bien une autre hypothèse quelconque qui rendrait compte le mieux de l'action de ces trois facteurs.

Ces recherches ont été poursuivies dans le laboratoire de l'Institut de Physique à Léopol.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma reconnaissance sincère à M. le Professeur I. Zakrzewski, Directeur de l'Institut, pour la bienveillance et l'intérêt avec lequel il suivait mon travail et pour les bons conseils qu'il m'a prodigués.

28. M. K. WÓJCIK. *Exotica fliszowe Kruhela Wielkiego pod Przemyślem. (Exotische Blöcke im Flysch von Kruhel Wielki bei Przemyśl). (Blocs exotiques dans le flysch de Kruhel Wielki près de Przemyśl)*. Erschienen im Jahre 1906 in den Berichten der physiographischen Kommission, Band XLII.

I.

Einleitung.

Aus dem Jahre 1876 stammt von Prof. J. Niedźwiedzki die erste Mitteilung über den Jura von Kruhel Wielki, einer ungefähr 5 km von Przemyśl entfernten Ortschaft¹⁾. Seit dieser Zeit wiederholten sich in der geologischen Literatur Nachrichten über diesen Gegenstand. Fast jeder Geologe, der sich mit der karpatischen Klippenfrage, beziehungsweise mit der der exotischen Blöcke wie auch mit der Verbreitung des Jura in Polen beschäftigte, erwähnte Kruhel als ein klassisches Beispiel einer nordkarpatischen Klippe.

Wenn man von dem glazialen sowie dem eozänen Drift-Erklärungsversuch der großen Anhäufung von exotischem Material in der Gegend von Przemyśl absieht²⁾, kann man die überaus mannigfachen Ansichten über die Genese der nordkarpatischen Klippen und zum Teil auch über die der exotischen Blöcke in drei Hauptgruppen einteilen.

Niedźwiedzki betrachtet die nordkarpatischen Klippen und vor allem die von Kruhel als echte, an Ort und Stelle entstandene, jurassische Korallenklippen, die dann in der Kreide- und Eozänzeit das Material für die exotischen Blöcke in den sie umhüllenden Flyschbildungen lieferten. Dieser Meinung haben sich die meisten Geologen angeschlossen, und Kruhel Wielki speziell ist von Prof.

¹⁾ J. Niedźwiedzki: *Spostrzeżenia geol. w okolicy Przemyśla*. Kosmos, Lemberg 1876.

— *Beiträge z. Geologie d. Karpaten*. J. d. g. R. A. 26. Wien 1876.

— *Przyczynek do geologii pobrzeża Karpat przemyskich*. Kosmos, Lemberg 1901.

²⁾ Jack. Horne: *Glacial Drift in the North-Eastern Carpathians*. Quarterly Journal. London 1877.

A. Rzehak: *Die jurassischen Kalkgerölle im Diluvium v. Mähren u. Galizien*. J. g. R. A. 29, Wien 1879.

L. Szajnocha¹⁾ und mit noch größerem Nachdruck von Prof. R. Zuber²⁾ in seiner letzten Notiz erwähnt worden. Eine ähnliche Bemerkung über den Kruhel findet sich selbstverständlich in der Arbeit des letztgenannten Autors über die Herkunft der exotischen Blöcke des ostkarpatischen Flysches³⁾. Am ausführlichsten wird aber die Klippenfrage in obengenannter Weise von Prof. V. Uhlig besonders in seiner letzten diesen Gegenstand betreffenden Arbeit behandelt⁴⁾. Er erwähnt in dieser Arbeit die Klippe von Kruhel zu wiederholten Malen und betrachtet dabei die Flyschbildungen der Gegend von Przemyśl, nämlich die Schichten von Prątkowce, als Klippenhülle.

Eine andere jetzt für die Nordalpen fast allgemein anerkannte Ansicht über die Genese der Klippen ist auch in die Karpaten-Geologie von Prof. M. Lugeon eingeführt⁵⁾ und von Herrn M. Limanowski weiter entwickelt und verallgemeinert worden⁶⁾. Nach dem letzteren sollen die nordkarpatischen Klippen und die exotischen Blöcke entweder aus fernem Süden oder Südwesten stammende, von dem Untergrunde abgelöste und in die karpatischen Flyschgesteine gebrachte Elemente sein, oder sie sollen Reste einer über den Flysch überschobenen Decke südlichen Ursprungs bilden. Nach dieser Theorie ließen sich die schon von Hohenegger zitierten und sämtlichen Karpaten-Geologen bekannten Tatsachen leichter erklären, daß manche nordkarpatische Klippen durch Steinbruchsbetrieb gänzlich ausgebeutet worden sind, ohne jede Spur einer Verbindung mit dem Untergrunde zu zeigen. Sie mußten also als wurzellose Blockklippen im Flysch stecken.

Wenn sowohl die erste als auch die andere Theorie den Jura der nordkarpatischen Klippen als einen Teil des der südeuropäischen

¹⁾ W. Szajnocha: Atlas geol. Galicyi, Heft XIII, Krakau 1901.

²⁾ R. Zuber: Notatki geologiczne. Kosmos, Lemberg. 1905.

³⁾ R. Zuber: Neue Karpatenstudien, J. d. g. R. A. 52. Wien 1902.

⁴⁾ V. Uhlig: Über die Klippen d. Karpaten, Congrès géol. intern. C. R. IX. S. Vienne. 1903.

— Bau u. Bild d. Karpaten. Wien 1903.

⁵⁾ M. Lugeon: Les nappes de recouvrement de la Tatra et l'origine des Klippes des Carpathes. Bul. de labor. géol. de l'université de Lausanne. Lausanne 1903.

⁶⁾ M. Limanowski: Rzut oka na architekturę Karpat. Kosmos, Lemberg 1905.

— Sur la genèse des Klippes des Carpathes. Bul. de la Soc. géol. de France. Paris 1906.

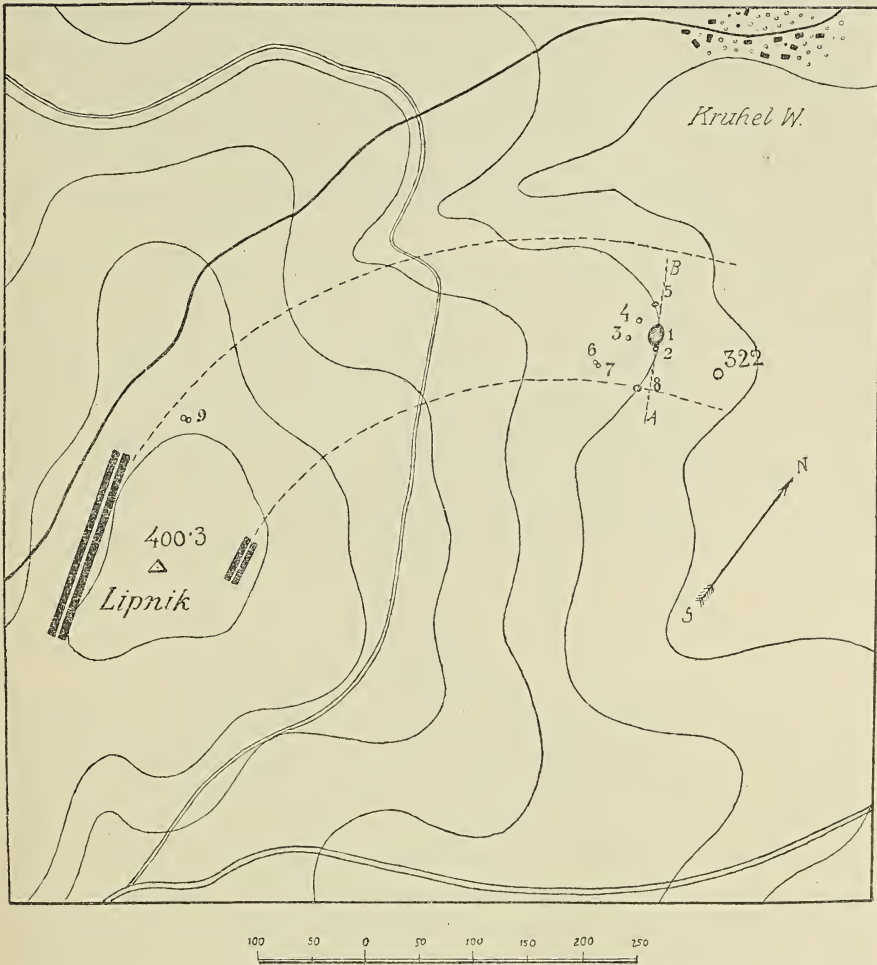


Fig. 1. Situationsskizze.

Die Zahlen im Maßstabe sind in Metern angegeben.

1-9 = die im Text besprochenen Aufschlüsse.

1 = Juraklippe

2 = der 12 m tiefe Schacht

3 = " 8 " " "

4 = " 4 " " "

5 = die auf Fig. 3. dargestellte Entblößung

6 = " " " 4. " "

7 = " " " 5. " "

8 = " " " 6. " "

9 = " " " 8. " "

11 = die größeren Konglomerat-Aufschlüsse

A B = Profilinie.

Provinz angehörigen Alpin-Karpatischen Zuges betrachteten, so suchte die dritte Theorie einen Zusammenhang dieser Klippen mit dem Jura des Krakauer, beziehungsweise des Kielcer Gebietes. Diese zum erstenmal von Prof. J. Siemiradzki ausgesprochene Ansicht¹⁾ fand gewissermaßen Bestätigung in der Arbeit von Dr. W. Teisseyre²⁾, der den tektonischen Zusammenhang des Jura von Nizniów am Dniester mit dem Sandomirer Zuge nachzuweisen versucht hatte.

Einige meiner jüngsten Beobachtungen in der Gegend von Kruheli Wielki bringen zwar keine neuen Ideen zur Lösung der nordkarpatischen Klippenfrage, sie bestätigen nur und ergänzen sie und gestatten, die schon hie und da von Anderen früher ausgesprochenen Meinungen zusammenzufassen. Ich glaube deshalb, daß diese Beobachtungen doch zur Physiographie und zur geologischen Geschichte unseres Landes einen nicht ganz unbeachtenswerten Beitrag bilden werden, und deswegen komme ich auf den Gegenstand trotz der wiederholten Betrachtungen desselben noch einmal zurück.

II.

Situation.

Von einer Stelle, ungefähr 3 km westlich von der San-Brücke in Przemyśl, zweigt sich ein Weg von der Sanoker Chaussée nach S. ab über das Dorf Kruheli Wielki. Nicht volle 2 km von der Abzweigung, also ungefähr 5 km von Przemyśl, an der Stelle, wo sich der Kruheler und der Festungsweg kreuzen, beginnen die Steingruben. Aus diesen werden seit alten Zeiten Kalksteinblöcke und andere Gesteine gefördert, die sowohl als Kalk als auch als Bau- und Pflaster-Material für die Stadt Przemyśl und die Umgebung dienen. Solche Steingruben befinden sich auf dem ganzen flachen Lipnik-Hügel sowie auf dem schwach geneigten Abhänge von Kruheli. Auf dem Kruheler Abhänge befindet sich ebenfalls die von Niedzwiedzki entdeckte Juraklippe.

¹⁾ J. Siemiradzki: Über die Gliederung u. Verbreitung d. Jura in Polen. *Jahrb. d. G. R. A.* 29. Wien 1889.

— *Szkic geol. król. Polsk. Pamiętnik fizyogr.* XI. Warschau 1891.

— *Geologia ziem polskich.* Lemberg 1903.

²⁾ W. Teisseyre: Der paläozoische Horst v. Podolien u. die umgebenden Senkungsfelder. *Beiträge z. Pal. u. Geol. Öster. u. d. Orients.* 15. Wien 1903.

Ein näherer Weg führt zu diesen Brüchen über die Tatarska-Gasse bis zu der Chaussée und auf dieser etwa 3 km bis zu der Kreuzung mit dem Festungswege bei Lipnik.

Während der Zeit vom August bis Oktober 1906 fand ich in der Gegend von Kruhel folgende Verhältnisse.

Die Gemeindeverwaltung ließ drei Probeschächte anlegen, um

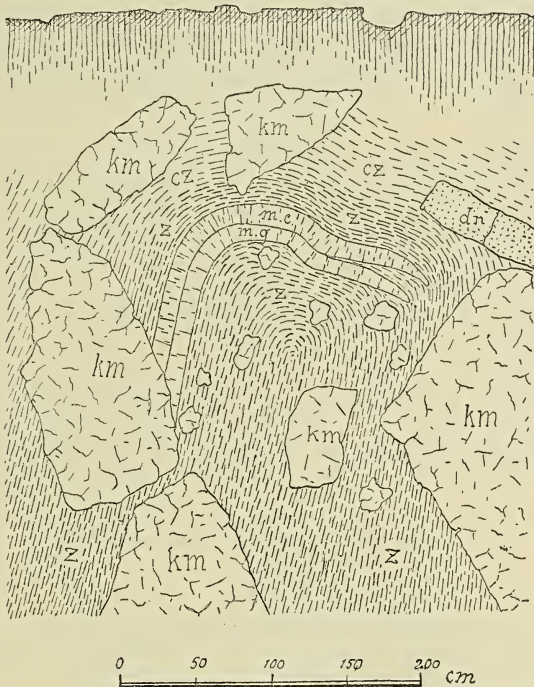


Fig. 2. Der 4 m tiefe Schacht.

<i>mg</i> = weiße Mergel	} Flysch
<i>me</i> = weiße Mergelschiefer	
<i>z</i> = grünlicher Mergelton	
<i>cz</i> = roter Ton	
<i>km</i> = Jurablöcke (Kimmeridge)	
<i>dm</i> = Nulliporendolomit (Trias).	

sich endlich einmal zu überzeugen, ob die Kruheler Klippe, die das Eigentum der Stadt bildet, sich tatsächlich in die Tiefe erstreckt und ob sich die Exploitation des Kalksteins in größerem Betriebe lohnen wird. Man stützte sich dabei hauptsächlich auf die fachmännischen Erklärungen von Prof. Niedźwiecki und Prof. Zuber. Im Augenblicke als ich diese Schächte sah, war einer von ihnen

4 m, der andere mehr als 8, der dritte ungefähr 12 m tief. Der 8-metrig Schacht war 12 m SW. von der Klippe entfernt, der 12-metrig dagegen befand sich dicht an ihrer Ostseite. Die zwei tieferen Schächte hatten $1\frac{1}{2}$ m, der seichteste 3 m im Geviert.

In diesen Schächten fand ich keine Spur, die eine Ausbreitung der Klippe nach der Tiefe andeuten könnte. Auf allen Seiten und in der ganzen Tiefe bestanden die Wände aus Jura-Blöcken von einem oder mehr Kubikmeter Größe. Zwischen diesen sah man grünen, dunkel-grauen oder roten Ton, in dem ebenfalls eine mehr

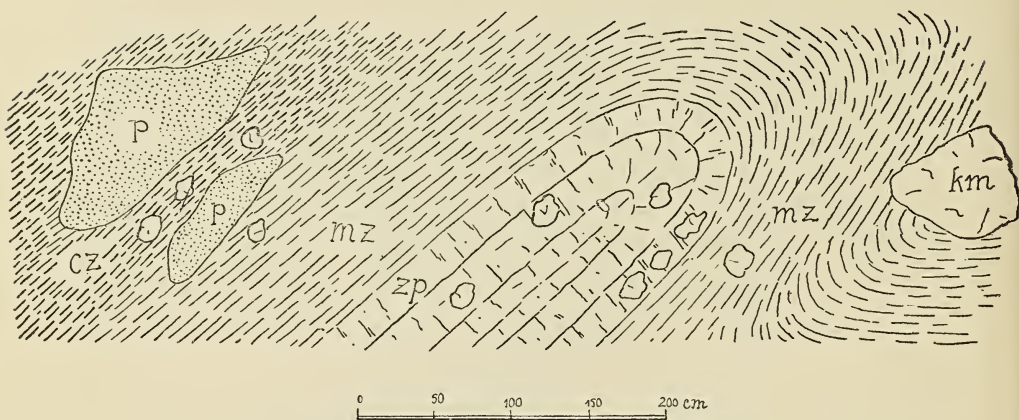


Fig. 3.

<i>mg</i> (im Kerne der Antikline) = weiße Mergel	} Flysch
<i>zp</i> = gelblicher Sandstein	
<i>mz</i> = grünlicher Mergelton	
<i>km</i> = Jurablöcke (Kimmeridge)	
<i>p</i> = mürber Sandstein.	

oder minder große Anzahl von kleinen meist gut abgerundeten Jura-Geröllen steckte. Diese überwältigten den Ton, besonders die im westlichen Schachte stellenweise so sehr, daß das die Wand bildende Gestein ganz einem wirklichen, nur ziemlich lose verbundenen Konglomerat glich. Eine Fortsetzung der in den Schächten auftretenden Tone bildet die Tonpartie, die die Klippe von Osten umhüllt und noch im vorigen Jahre sie an der nördlichen Seite teils von oben umhüllte.

Die beiden oben beschriebenen Schächte existieren jetzt leider nicht mehr. Der tiefere ist von selbst einige Tage später einge-

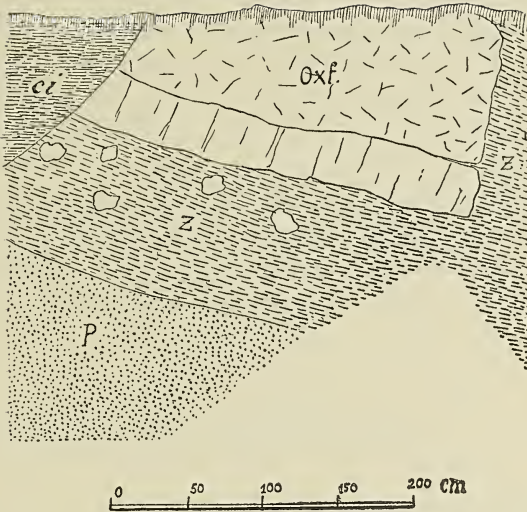


Fig. 4.

ci = dunkler Ton (Plistozän)
z = grünlicher Mergelton (Flysch)
p = Sand (möglicherweise sehr mürber Flyschsandstein)
km = Juragerölle, zerstreut im Mergeltone
Oxf = Oxfordkalk.

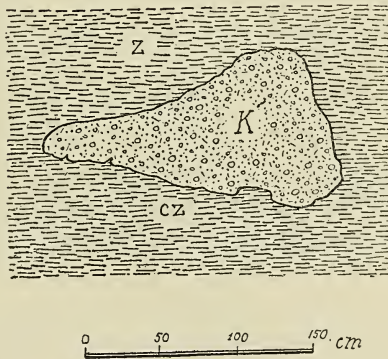


Fig. 5.

z = grünlicher Mergelton
cz = roter Ton

} Flysch

k = Oolithkonglomerat (Kellaway).

stürzt, der andere ist von den Arbeitern verschüttet worden. Der dritte Schacht dagegen, oder besser gesagt eine Grube, soll unverschüttet bleiben und dieser ist am meisten interessant. Er ist 20 m NW. von der Klippe entfernt und liegt hypsometrisch einige Meter tiefer als diese. Figur 2. zeigt die richtige Abbildung der südlichen Wand des Schachtes.

Ungefähr 20 m N. davon befindet sich eine ebenfalls von den Steinarbeitern ausgegrabene Entblößung mit einem dem oben angegebenen parallelen Profil, die in Figur 3. abgebildet ist.

Nicht volle 60 m SW. und hypsometrisch einige Meter höher als die oben gezeichneten Profile sieht man in einer Steingrube zwei fernere, meist von mir selbst enthüllte Aufschlüsse. Fig. 4 u. 5.

Etwa 40 m SSE. von der Klippe gibt es eine alte, ziemlich große Steingrube, in der die 50° streichenden Flyschschichten sicht-

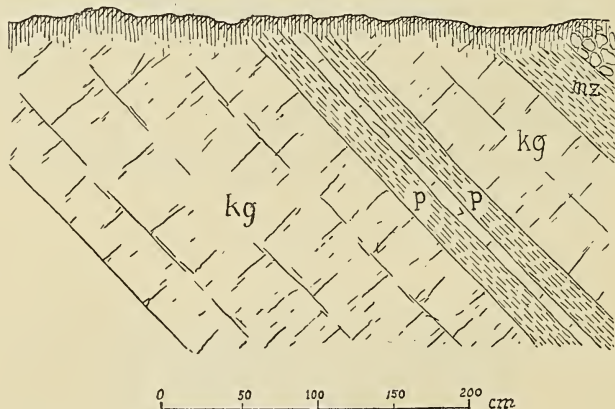


Fig. 6.

mz = grünlicher Mergelton

kg = Konglomerat, hauptsächlich aus Jurakalkpartikeln

p = Sandstein- u. Mergelschichten mit dem Konglomerat wechselnd
oben rechts lose Kimmeridgegerölle.

} Flysch

bar sind. Das Einfallen der Schichten ist 60° NW. (Fig. 6). Später im Herbst wurden an dieser Stelle die Arbeiten wieder aufgenommen und die mächtigen, mit weichen Sandsteinen und Mergelschichten wechselnden Konglomeratbänke aufgeschlossen.

Außer den beschriebenen Aufschlüssen befindet sich auf dem Kruheler Abhange eine größere Anzahl von kleinen Gruben und

Steinbrüchen. Indessen stecken die Blöcke, die hier gewonnen werden, im Ton oder Lehm in solcher Weise, daß sie zur Aufklärung der geologischen Verhältnisse nichts beitragen. Deswegen erscheint eine ausführlichere Beschreibung derselben überflüssig.

Ungefähr 500 m SW. von der Klippe entfernt liegt eine große Partie des Westabhanges des Lipnik-Hügels, die durch Steinbrüche aufgeschlossen wurde. Den Abhang bildet ein deutlich geschichtetes Konglomerat. Es ist auf der verwitterten Oberfläche ziemlich mürbe und innerhalb seiner Schichten kommen selten linsenförmige Einlagerungen von dunkelgrauem Ton vor. Meistens ist dieses Konglo-

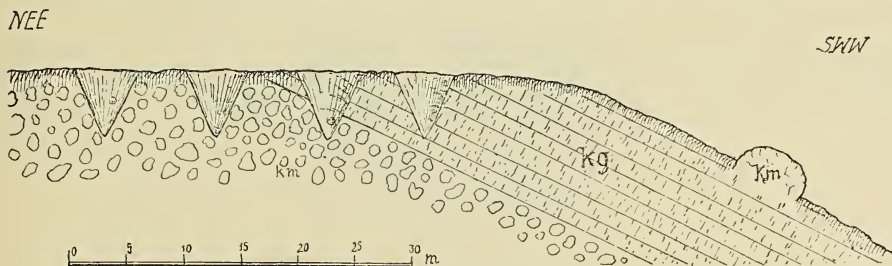


Fig. 7.

kg = Konglomerat (Flysch).

km = Jurablöcke und Gerölle (Kimmeridge).

merat feinkörnig; nur hie und da gibt es etwas größere Stücke und ich fand nur einmal einen 25—30 m³ großen Block. Dieser auf der sichtbaren Oberfläche glatt abgerundete Block steht bezüglich der Größe der Kruheler Klippe nicht viel nach. Er befindet sich ungefähr in der Mitte des unteren aufgeschlossenen Teiles des Lipnik-Abhanges unweit vom Jägerhause oberhalb des von Kruheli Wielki nach Helicha führenden Weges. Das Streichen der Konglomeratschichten ist 165°, das Fallen 25° W. Ihre Mächtigkeit kann man auf 10 m oder etwas mehr schätzen.

Auf dem flachen Scheitel des Berges gibt es viele durch Exploitation von Jurablöcken entstandene Steingruben. Die Wände der dem Westabhange am nächsten liegenden Gruben bildet dasselbe Konglomerat, das am Abhange entblößt ist. Die Wände der etwas weiter östlich gelegenen Gruben zeigen in ihrem oberen Teile ein Konglomerat, welches tiefer in ein anderes aus immer größeren und loser verbundenen Geröllen und Blöcken bestehendes

übergeht. Sowohl am Grunde dieser Gruben, wie auch in den noch östlicher gelegenen sieht man auf der ganzen Höhe schon nur fast ganz lose in Ton steckende und meist große Blöcke. Die Verhältnisse sind denen in den Schächten und Aufschlüssen oberhalb Kruhel gleich.

Fig. 7. stellt das Profil des Abhanges und der Steingruben am Lipnik-Berge dar.

Etwa 50 m N. und hypsometrisch einige Meter tiefer als die entblößten Konglomeratschichten findet man den auf Fig. 8 dargestellten Aufschluß. Auf dem Lipnik-Scheitel ungefähr 120 m E.

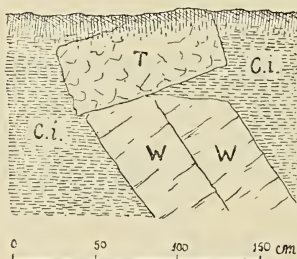


Fig. 8.

ci = roter Ton (Flysch)

W = Kohlenkalk

T = Triasdolomit.

von dem westlichen Berggehänge ist in den letzten Zeiten ein mit Ton-, Mergel- und Sandsteinschichten wechselndes Konglomerat-Komplex aufgeschlossen worden. Sein Streichen und Einfallen entsprechen vollständig denen des Konglomerats vom Lipnik-Gehänge, seine Beschaffenheit, d. i. die Mächtigkeit und das Wechseln mit anderen Schichten entspricht dem Aufschlusse am Abhange oberhalb Kruhels.

Auf grund aller dieser Aufschlüsse kann man leicht den Schluß ziehen, daß dieses ganze, petrographisch so mannigfaltige Material den Flyschbildungen angehört.

Manche Jurablöcke, zu denen auch der große Block bei dem Jägerhause gehört, bilden Komponenten des feinkörnigen Konglomerates am Lipnik-Abhange.

Dagegen die anderen aus den Gruben am Lipnik Scheitel und weiter NE. oberhalb von Kruheli Wielki geförderten Blöcke sind gewöhnliche exotische Blöcke. Sie stecken entweder als abgerundete Blöcke in deutlich geschichteten Tonen und Mergeln, was auf Fig. 2 und 3 sichtbar ist, oder wenn ihr Material weich und mürbe war, ist ihr peripherer Teil in dem sie umhüllenden Flysch gewissermaßen verflossen, was aus den Fig. 5 und teils aus Fig. 4 besonders aber aus dem faunistischen Gehalte der betreffenden geschlammten Flyschproben ersichtlich ist.

Manchmal bilden diese Blöcke nur eine große Anhäufung von

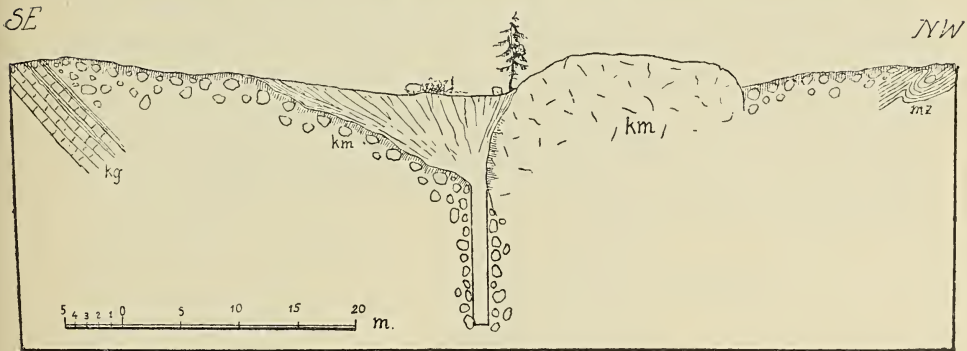


Fig. 9 Profil längs AB in der Situationsskizze.

<i>kg</i> = Konglomerat	} Flysch
<i>mz</i> = grünlicher Mergelton und weißer Mergel	
<i>km</i> = lose liegende Jurablöcke (meist Kimmeridge).	

exotischem, ziemlich lose miteinander verbundenem Material, so wie es Prof. Uhlig aus den Westgalizischen Karpaten, aus den Bonarówka-Schichten beschrieben hat ¹⁾. Die Kruheler Gesteinsanhäufung ähnelt auch dem ostkarpatischen Konglomerat aus Słoboda rungórska, unterscheidet sich jedoch von dem letzteren dadurch, daß wenn auch die Mannigfaltigkeit seiner Komponenten ziemlich groß ist, darin der Masse nach die Jurablöcke doch bei weitem sämtliche anderen Gesteine überwiegen.

Hierher gehört selbstverständlich auch der Block, der von Prof. Niedźwiecki als anstehende, dem Untergrunde angehörende Klippe

¹⁾ V. Uhlig: Ergebnisse geologischer Aufnahmen in den westgalizischen Karpaten. J. d. G. R. A. 38. Wien 1888. S. 235–244.

betrachtet wird. Der an der Oberfläche sichtbare Teil dieses Blockes besitzt jetzt folgende Ausmaße. In der Richtung NS. 17·30 m, in der Richtung WE. 9·40 m und die sichtbare Höhe 7 m. Daß dieser Block aber tatsächlich keine in der Tiefe wurzelnde Klippe ist, ergibt sich aus der Beschreibung der Probeschächte sowie auch aus der Zusammenstellung des folgenden Profils (Fig. 9)

Die ganze Umgebung von Kruhel Wielki bis auf 3—4 km im Umkreis ist mit neuen oder alten Gruben und Steinbrüchen wie besät, aus denen die Jurablöcke gewonnen werden. Diese Blöcke befinden sich jedoch auf sekundärer, oder richtiger gesagt, auf tertiärer Lagerstätte in Lehm oder in glaziofluviatilem Schotter. Die im Flysch deutlich steckenden Blöcke befinden sich nur auf der Strecke, die einerseits mit dem NW. ausgebogenem und den östlichen Konglomerat-Aufschluß auf dem Lipnikberge mit dem Konglomerat oberhalb Kruhel verbindenden Bogen, anderseits mit dem dem ersten parallel vom Konglomerat am Lipnik-Abhange laufenden Bogen, begrenzt ist.

III.

Flysch.

Als erste spezielle Aufgabe unserer Arbeit betrachten wir die Altersbestimmung der das oben angeführte exotische Material führenden Flyschbildungen. Der Flysch der Kruheler Gegend besteht aus schwarzen, grauen und roten Tonen, aus hellgrünlichen, gelblich weißen und fast ganz weißen Mergeln. Außerdem gehören dazu die dünn geschichteten, mürben Sandsteine sowie zuweilen mächtige Konglomeratbänke, die meistens aus oberjurassischen, gewöhnlich Štramberger Kalk genannten Kalkgeröllen zusammengesetzt sind.

Die Konglomerate und Sandsteine von Kruhel lieferten keine Fauna, die Ton- und Mergelproben dagegen nach dem Schlämmen folgende mikro-faunistische Resultate:

1. Schlammprobe.

Dunkler Ton aus dem Konglomerate vom Lipnik-Gehänge.

Rhabdammina annulata,

Ammodiscus serpens,

Trochammina acervulata.

2. Schlammprobe.

Roter Ton aus dem Aufschluß Nr. 7.

Die Kelloway-Bryozoën und einige nicht bestimmbare Foraminiferen.

3. Schlammprobe.

Grünlicher Mergelton aus dem
Aufschluß Nr. 6.

Bigennerina capreolus,
Clavulina Szabói,
C. parisiensis v. *humilis*,
Gaudryina Reussi,
Bolivina melettica,
Pleurostomella eocena,
Cristellaria gladius,
Pulvinulina similis,
Die Oxfordkrinoidenglieder.

4. Schlammprobe.

Grünlicher Mergelton aus der mit
dem Konglomerate wechselnden
Schicht oberhalb Kruhel.
(Aufschluß Nr. 8).

Rhabdammina annulata,
Rheophax placenta,
Clavulina communis,
Ammodiscus polygyrus,
Trochammina coronata,
T. acervulata,

Bruchstücke von Kelloway-Bry-
ozoën?

5. Schlammprobe.

Grauer, die Kruheler Klippe um-
hüllender Ton.

Unbestimmbarer Fischzahn und
capitulum femoris eines Reptils
oder Amphibiums.

Gaudryina chilostoma.

6. Schlammprobe.

Hellgelblicher Mergel aus dem
Aufschluß Nr. 4.

Nodosoria acuta,
Bigennerina capreolus,
Clavulina parisiensis,
C. communis,

C. budensis,
Gaudryina Reussi,
Bolivina melettica,
Allomorphina macrostoma,
Pulvinulina elegans,
Orbitoides dispansa,
O. aspera.

7. Schlammprobe.

Weißer Mergel aus dem Ausschluß
Nr. 5.

Lagena apiculata,
L. cidarina,
Nodosaria gigantea,
N. soluta,
N. bifurcata,
N. Paueri,
N. radicularis,
N. laticollis,
Glandulina laevigata,
G. mutabilis,
G. subinflata,
Bigennerina pennatula,
Clavulina Szabói,
C. budensis,
C. parisiensis,
C. „ v. humilis,
Gaudryina Reussi,
G. rugosa,
G. subrotundata,
G. siphonella,
Verneuilina variabilis,
V. propinqua,
Bulimina pupoides,
Polymorphina ovata,
P. gibba,
Flabellina budensis,
Pullenia bulloides,
Bolivina melletica,
Cristellaria arcuata,

C. propinqua,
C. Kochi,
C. depauperata,
C. confusa,
C. prominula,
C. crepidula,
C. irregularis,
C. cymboides,
C. elegans,
C. minima,
Marginulina pediformis,
M. subbullata,
Ammodiscus polygyrus,
A. serpens,
Allomorphina macrostoma,
Trochammina elegans,
T. variolaria,
T. lamellosa,

T. conglobata,
T. deformis,
T. contorta,
T. coronata,
T. stommata,
T. nucleolus,
T. acervulata,
Cyclammina retrosepta,
Rotalia orbicularis,
Pulvinulina elegans,
Discorbiua Bertheloti,
Truncatulina grosserugosa,
T. propinqua,
 Bryozoen und Ostracoden.

8. Schlämprobe.

Roter Ton aus dem Aufschluß
 Nr. 9 lieferte keine Fossilien.

Siehe Tab. Seite 713—714.

Die aus den einzelnen Punkten stammenden untersuchten Proben zeigen eine überaus große Mannigfaltigkeit der Formen, als auch besonders großen Reichtum an Individuen. Vergleichen wir dagegen die ganze Foraminiferenfauna mit anderen, sowohl karpatischen als auch fremden Faunen, so zeigt sie — trotz ihrer Mannigfaltigkeit — eine nahe Verwandtschaft nur mit paläogenen Faunen.

Sämtliche Formen, 71 an der Zahl, sind entweder nach den von Kruhel Mały stammenden Exemplaren (27) oder aus anderen paläogenen Karpatenbildungen (Wola Łużańska, Krosno, Dukla u. a.) (38) oder nach der Fauna aus Clavulina Szabói-Schichten aus der Gegend von Budapest (34) oder aber nach den Formen, die zwar aus anderen Gegenden, aber aus demselben Horizont stammen, bestimmt. Mit Ausnahme weniger neuen Foraminiferen, die an anderer Stelle beschrieben werden sollen, gibt es in der Kruheler Fauna keine einzige aus dem Paläogen nicht bekannte Form.

Das Vorkommen der ganzen Foraminiferenfauna und besonders das Auftreten der Leitfossilien wie:

Die Foraminiferen aus sämtlichen Schlammproben mit den Formen aus anderen Gegenden zusammengestellt.

		Schubert Inocer.	Gümbel Eozän	Hantken	Clav. Szab. Ofen	Euganeon	Meoralpen	Ob. Ital. Alpen	Schubert Val di Non	Lieb.	Friedberg Inocer.	Uhlig Wola Enz.	Grzybowski	Wójcik Kruheli M.
	<i>Rhabdamminidae.</i>													
1	Rhabdammina annulata Rzeh.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+
	<i>Saccaminidae.</i>													
2	Lagena apiculata Reuss	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+
3	L. cidarina Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	<i>Hyperaminidae.</i>													
4	Rheophax placenta Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-
	<i>Nodosaridae.</i>													
5	Nodosaria gigantea Htk.	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+
6	N. soluta Reuss	+	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+
7	N. bifurcata Orb.	-	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+
8	N. Paueri Gümb.	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	N. radicula Lin.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
10	N. laticollis Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	N. acuta Orb.	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-
12	Glandulina laevigata Orb.	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-
13	G. mutabilis Reuss	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
14	G. subinflata Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	<i>Opistho-Dischistidae.</i>													
15	Bigennerina capreolus Orb.	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+
16	B. pennatula Batsch.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	<i>Opistho-Trischistidae.</i>													
17	Clavulina Szabóí Htk.	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
18	C. budensis Htk.	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
19	C. parisiensis Orb.	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
20	C. " v. humilis Brady	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
21	C. communis Orb.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
22	Gaudryina Reussi Htk.	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
23	G. rugosa Ork.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
24	G. subrotundata Schwag.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
25	G. chilostama Reuss.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
	<i>Trischistidae.</i>													
26	Verneuillina variabilis Brady	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	V. propinqua Brady	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
28	Tritaxia tricarinata Reuss	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
	<i>Buliminidae.</i>													
29	Bulimina pupoides Orb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+
30	Polymorphina ovata Orb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
31	P. gibba Orb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
32	Bolivina melettica Andr.	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
33	Pullenia bulloides Orb.	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
34	Pleurostomella eocena Gümb.	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-

		Schubert Inocer.	Gümbel Eozän	Hantken			Schubert Val di Non	Lieb.	Friedberg Inocer.	Uhlig Wola Łuż.	Grzybowski			Wójcik Kruhel M.
				Clav. Szab. Ofen	Enganeen	Meeralpen	Ob. Ital. Alpen							
	<i>Frondicularidae.</i>													
35	Flabellina budensis Htk.	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
	<i>Cassidulinidae.</i>													
36	Cristellaria arcuata Orb.	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
37	C. propinqua Htk.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	C. Kochi Reuss	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	C. depauperata Reuss	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
40	C. confusa Segu.	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
41	C. prominula Reuss	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
42	C. crepidula Ficht. Moll.	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
43	C. irregularis Htk.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	C. gladius Reuss	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+
45	C. cymboides Orb.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
46	C. elegans Htk.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
47	C. minima Htk.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
48	Marginulina pediformis Bornem.	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
49	M. subbullata Htk.	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Cornuspiridae.</i>													
50	Ammodiscus polygyrus Reuss	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-
51	A. serpens Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-
	<i>Chilostomellidae.</i>													
52	Allomorphina macrostoma Karr.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	<i>Haplophragmidae.</i>													
53	Trochammina elegans Rzeh.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
4	T. variolaria Grzyb.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-
55	T. lamellosa Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
56	T. deformis Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
57	T. conglobata Brady	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-
58	T. contorta Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-
59	T. stommata Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
60	T. coronata Brady.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
61	T. nucleolus Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
62	T. acervulata Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
63	Cyclamina retrosepta Grzyb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
	<i>Rotalidae.</i>													
64	Rotalia orbicularis Terqu.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
65	Pulvinulina elegans Orb.	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+
66	P. similis Htk.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
67	Discorbina Bertheloti Orb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
68	Truncatul. grosserugosa Gümb.	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-
69	T. propinqua Reuss	-	-	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	+
	<i>Nummulitidae.</i>													
70	Orbitoides dispansa Sow.	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+
71	O. aspera Gümb.	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+

Clavulina Szabói,
C. budensis,

Orbitoides dispansa,
O. aspera,
Gaudryina Reussi,

kann als genügender Beweis für das unteroligozäne Alter der Schichten der Gegend von Kruhel Wielki und zwar für dessen Angehörigkeit zu den *Clavulina Szabói*-Schichten gelten.

Die in Rede stehenden Flyschbildungen sind nicht nur auf die Kruheler Gegend beschränkt, sondern erstrecken sich in der Umgebung von Przemyśl weithin. Vor einigen Jahren habe ich das Alter dieser Bildungen, nämlich der Konglomerate, Tone und Mergel auf grund einer Fauna von Kruhel Mały als unteroligozän¹⁾ bestimmt. Jene Fauna aber stammte nur aus Schichten, die dem Fukoiden-Mergelkomplexe angehören, und nicht aus den Mergeln selbst. Jetzt findet jene Bestimmung Bestätigung, da die Mergelproben ebenfalls dasselbe Alter ergeben.

Es steht also fest, daß ein Teil der Mergel der Umgebung von Przemyśl samt den mit ihnen im Zusammenhange auftretenden Konglomeraten und Tonen dem Unteroligozän angehören. Es muß also die Bemerkung von Prof. Wiśniowski²⁾, daß die oligozänen Bildungen in der Gegend von Przemyśl und Dobromil nur eine stark gepreßte Antiklinale inmitten der sie umgebenden, oberkretazischen Mergel bilden und deshalb unter den sehr stark verbreiteten Kreideschichten nur eine untergeordnete Rolle spielen sollten, dahin korrigiert werden, daß die Schichten der Umgebung von Przemyśl unteroligozän sind und daß man unter diesen die Kreideschichten in der Gegend von Pralkowce, Węgierka u. Leszczyny, sowie an manchen in der letzten Zeit von mir gefundenen Punkten unweit von Krasice, Korytniki und Hołubla nur hie und da als ein den übrigen Flyschbildungen ganz fremdes Element sieht.

Die Flyschbildungen von Kruhel Wielki wie die des größten Teiles der Przemyśler Karpaten streichen anders als in dem übrigen Teil der Ostkarpaten, nämlich entweder 165—180° mit dem

¹⁾ K. Wójcik: Die unteroligozäne Fauna v. Kruhel Mały bei Przemyśl. Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie. 1903.

²⁾ T. Wiśniowski: Über das Alter der Inoceramenschichten in d. Karpaten. Bull. d. Acad. d. Sc. de Cracovie 1905.

westlichem Einfallen oder 45—60° mit dem Einfallen gegen N. Nur die weichen Mergel- und Tonschichten fallen nicht gleichmäßig, obzwar ihr Streichen, wenn es nur lesbar ist, auch den härteren Schichten, nämlich den Konglomeraten und Sandsteinschichten folgt.

Unzweifelhaft als Flysch von Kruhel muß der Raum betrachtet werden, welcher auf der Situationsskizze (Fig. 1) von Bögen eingefasst ist, die das dichteste Auftreten von exotischen Blöcken bezeichnen. Die von dem inneren Bogen eingefassten Schichten bilden das Liegende, die mit dem äußeren bezeichneten das Hangende. Der Raum zwischen beiden Konglomerat-Bänken wird von den Ton- und Mergelschichten mit exotischen Blöcken oder von den letzteren lose angehäuft eingenommen.

IV.

Exotica.

Aus dem von mir gesammelten, exotischen Material von Kruhel Wielki und Lipnik sind folgende Geistenstypen ausgeschieden worden

1. Devonkalk.

Schwarzer, dichter, ein wenig bituminöser Kalkstein. Er zeigt, makro- und mikroskopisch mit den außerkapatischen Gesteinen verglichen, eine auffallende Übereinstimmung mit dem Devonkalkstein von Dębnik bei Krzeszowice, westlich von Krakau. Fossilien hat er jedoch bis heute nicht geliefert, obzwar er an verschiedenen Stellen am Kruhel-Gehänge in mehreren etwa 1 bis 2 Kubikmeter großen Blöcken und in ziemlich großer Menge von kleinen, wahrscheinlich durch Zertrümmerung größerer Blöcke entstandenen Bruchstücken gefunden worden ist.

2. Kohlenkalk.

Es ist ein entweder hellgrauer, sehr dichter oder grauer, rotgefleckter Kalkstein, der sowohl makro- als auch mikroskopisch mit dem Kohlenkalk aus Czerna bei Krzeszowice verglichen vollständig identisch erscheint. Manchmal ist es ein grauer Kalkstein, weniger hart als der vorige und ein wenig verwittert, sogar etwas porös auf der Oberfläche. Dieser letztere erinnert an den Kohlenkalk aus Łączęny Dół bei Paczółtowice nördlich von Krzeszowice. Ich habe darin folgende Fossilien gefunden:

Syringopora reticulata Gldf.,
Zaphrentis cornucopiae Edw. u. Haime,
Spirifer sp.

Der fossilienleere Kalkstein ist von rotem Flyschton umgeben in der Entblößung Nr. 9 in zwei etwa 50 cm mächtigen und 1 m hoch sichtbaren Bänken gefunden worden. Wie weit sich diese Bänke in die Tiefe und in die Länge erstrecken, ist unmöglich zu bestimmen. Einen mit meist schlecht erhaltenen Fossilien erfüllten Kalkstein fand ich als lose liegenden, etwa ein m³ großen, rundlichen Block unweit von der Entblößung Nr. 9 liegen. Einige kleinere Blöcke sind auch bei dem Aufschluß Nr. 7 gefunden worden. Unweit von dem letzteren fand ich einen lose liegenden, verwitterten und gut erhaltenen Spirifer, den ich jedoch trotz seiner guten Erhaltung spezifisch leider nicht bestimmen konnte.

3. Permo-triadisches Karniowicer Konglomerat.

Ein Konglomerat aus Bruchstücken verschiedener Dolomiten und Kalksteine, die manchmal mit Jaspis erfüllt sind, sowie aus Bruchstücken verschiedener Sandsteine und anderer makroskopisch nicht näher bestimmbaren Gesteine. Dieses Konglomerat entspricht ganz den permotriadischen Konglomeraten der Gegend von Karniowice, nördlich von Krzeszowice. Den Bestandteilen nach habe ich das Konglomerat nicht näher studiert, weil die Komponenten des lokalen Karniowicer Konglomerats bis jetzt eingehend nicht untersucht worden sind. Ich begnügte mich nur mit makroskopischem Vergleiche des Kruheler Materials mit dem Gestein von Karniowice.

Die lose liegenden Konglomerat-Blöcke sind neben dem tiefsten Aufschluß oberhalb Kruhel gefunden worden.

4. Schaumkalk.

Teils kompakter, teils poröser, teils konglomeratisch gebildeter Kalkstein, erinnert sehr an den Schaumkalk, der so oft in der germanisch-polnischen Trias im oberen Teile des Wellenkalks auftritt. Von den Fossilien lieferte ein Block nur schwer bestimmbare Brachiopoden (*Terebratula vulgaris?*). Diese nicht großen Blöcke sind in der Nähe des Kohlenkalks gefunden worden.

5. Erzführender Dolomit.

Grauer, rostig grauer oder gelblicher Mergeldolomit. Das Gestein ist von härteren Adern durchwachsen, zwischen denen sich die verwitterten Mergelpartien lösen. Deshalb wird es porös oder kavernös. Das Gestein erinnert sehr an die erzführenden Triasdolomite aus dem westlichen Krakauer Gebiete.

Dieses Gestein ist mit dem Kohlenkalk zusammen in der Entblößung Nr. 9 als ein etwa 1 m breiter und 60 cm dicker Block in rotem Flyschtone gefunden worden. Außerdem fanden sich auch an anderen Stellen manche kleinere Blöcke.

6. Nulliporendolomit.

Gelblichgrauer Dolomit, unbestimmbare Nulliporen enthaltend. Schon beim makroskopischen Vergleiche desselben mit einem Trias-Nulliporendolomit aus dem westlichen Teile des Krakauer Gebietes, z. B. aus der Gegend von Siersza, ist die Ähnlichkeit auffallend. Aber noch größer wird die Übereinstimmung beim Vergleich mikroskopischer Schiffe.

Der Nulliporen-Dolomit ist als ein Block von einer Länge von etwa 1 m und einer Dicke von 30 cm in dem Aufschlusse Nr. 4 gefunden worden.

7. Kellaway-Quarzit.

Ein Quarzit oder sehr dichter, feinkörniger Quarzsandstein, gleicht vollständig dem Sandsteine, der in der Gegend von Czatkowice bei Krzeszowice das Liegende der Kellaway-Oolithe bildet.

Ich fand ihn in mehreren mittelgroßen Blöcken sowohl oberhalb von Kruhel wie auch auf dem Lipnik.

8. Kellaway-Oolith.

Gelbliches Oolithkonglomerat, welches teils fast ausschließlich aus Muscheldetritus besteht, teils aber ein normaler Oolith ist. Aus der Unmasse der darin enthaltenen Bruchstücke von Mollusken-schalen und anderen Fossilien sind folgende Formen bestimmt worden:

Ostrea Amor Orb.,

Ostrea sp.,

Lima strigillata Lbe.,

Anomia callovionsis Parona Bo-
nar.,

Myoconcha sp.,

<i>Oxytoma inaequivalve</i> v. <i>Münsteri</i>	<i>Belemnites</i> sp.,
Bronn,	<i>Harpoceras?</i> sp. (Bruchstück),
<i>Cucullea Goldfussi</i> Römer,	<i>Pentracicus</i> sp.,
<i>Corbis crassicosta</i> Orb.,	<i>Serpula</i> sp.

Außerdem fanden sich darin viele verschiedene Krinoidenglieder, Echinidenstacheln, Bryozoën sowie Otolithe und Fischzähne.

Sowohl der petrographische Charakter des Gesteins wie auch der Erhaltungszustand der Fauna (manche Formen mit Perlmutterglanz) sind dem Oolith der Krakauer Gegend zum Verwechseln ähnlich, daß z. B. *Oxytoma Münsteri* von den aus Czatkowice oder Zalas bei Krzeszowice stammenden Exemplaren kaum zu unterscheiden ist.

Das Gestein ist in der Entblößung Nr. 7 als ein etwa 1 m³ großer Block gefunden worden.

9. Oxfordkalk.

Weißer oder hellgrauer, in dem unteren Teile bankig abgesonderter im oberen etwas knolliger, mergeliger Kalkstein. Stellenweise enthält das Gestein eine Unmasse von Krinoiden- und Echinidenresten und ist deshalb sehr mürbe, besonders an den Verwitterungsflächen. Dieser Kalkstein lieferte eine sehr reiche und ziemlich gut erhaltene Fauna, woraus ich vorläufig folgende Formen bestimmen konnte:

<i>Belemnites hastatus</i> Blainv.,	<i>P. consociatus</i> Buk.,
<i>Belemnites</i> sp.,	<i>P. promiscus</i> Buk.,
<i>Harpoceras Delmontanum</i> Opp.,	<i>Perisphinctes</i> sp.,
<i>Oppelia flexuosa</i> Münst.,	<i>Aspidoceras perarmatum</i> Sow.,
<i>O. Paturattensis</i> Grep.,	<i>Hinnites</i> sp.,
<i>Oppelia</i> sp.,	<i>Lima</i> sp.,
<i>Cardioceras cordatum</i> Sow.,	<i>Aucella impressa</i> Quenst.,
<i>C. cordatum</i> v. <i>quadratoides</i> Nik.,	<i>Cucullaea concinna</i> Quenst.,
<i>C. cordatum-excavatum</i> Teiss.,	<i>Pleurotomaria</i> sp.,
<i>C. excavatum</i> Sow.,	<i>Terebratula</i> sp.,
<i>C. Rouilleri</i> Nik.,	<i>Waldheinia Delmontana</i> Opp.,
<i>C. alternans</i> Quenst.,	<i>Rhynchonella Czestochovae</i> Roem.,
<i>Perisphinctes convolutus</i> Quenst.,	<i>R. lacunosa</i> Orb.,
<i>P. Marsyas</i> Buk.,	<i>Cidaris filograna</i> Agass.,
<i>P. Claromontanus</i> Buk.,	<i>C. coronata</i> Gldf.,

Glypticus sulcatus Gldf.,
Asterias jurensis Quenst.,

Pentacrinus sp.,
Scyphia Goldfussi Quenst.,

dann noch Aptychen und verschiedene schwer bestimmbare Krinoidenglieder und Echinidenstacheln.

Die ganze Fauna ist nach der Arbeit von G. Bukowski ¹⁾ über den Czenstochauer Jura bestimmt worden. Es fehlen darin nur einige nicht schlecht erhaltene Formen und vor allem die aus der Gattung *Oppelia*, obzwar sie sowohl in der Gegend von Czenstochau, von wo ich Exemplare habe, wie auch in der Krakauer Gegend im unteren Oxford ziemlich häufig sind. Ich konnte deshalb diese Formen nicht bestimmen, und ich beabsichtige eine ausführlichere Beschreibung der Oxford-Fauna von Kruhel bei Gelegenheit der Beschreibung der Fauna aus dem unteren Oxford der Gegend von Krakau zu geben.

Oxfordkalk ist in zwei 2—3 Kubikmeter großen Blöcken in der Entblößung Nr. 7 und in der Nähe gefunden worden.

10. Stramberger Kalk.

Am häufigsten am Kruhel und Lipnik, sowie in der Gegend von Przemyśl und sehr verbreitet im ganzen Karpatenflysche ist der s. g. Stramberger Kalk. Es ist ein sehr feinkörniger, dichter, weißer oder hellgrauer, manchmal grünlich gefärbter Kalkstein. Das Gestein ist sehr hart und nur stellenweise von weichem Mergel durchwachsen.

Die Fossilien kommen darin sehr selten vor. Ich fand nur unbestimmbare Molluskenabdrücke und Kerne sowie Korallen, die jedoch nur in Schliffen untersucht werden können. Auf grund der unzähligen und mit großer Mühe in der Kruheler Klippe und am Zniesienie, unweit von Przemyśl, gesammelten Fossilien bestimmte Prof. Niedźwiecki vor Jahren den Kruheler Kalk als Tithon. Die Fauna jedoch, wie es Prof. Siemiradzki gezeigt hatte, gehört dem unteren Kimmeridgien an und läßt sich mit den Faunen der Klippen von Inwałd, Andrychów und Roczyny in Westgalizien identifizieren. Den ganzen, nordkarpatischen Klippenzug betrachtet sodann Siemiradzki als eine litorale Bildung des mittelpolnischen Jura.

¹⁾ G. Bukowski: Über die Jurabildungen v. Czenstochau in Polen. Beiträge z. Paläontol. u. Geol. Österr.-Ungarns u. d. Orients. V. Wien 1887.

Mithin würden die Blöcke von Kruhel und Lipnik und mit ihnen auch fast das ganze Jura material der Flyschkonglomerate uns ein Äquivalent des Krakauer Felsenkalks, jedoch in der neri-neen-korallen Fazies, darstellen.

V.

Schlüsse.

Wenn wir von manchen größeren, in den deutlich geschichteten, weichen Bildungen steckenden Blöcken vorläufig absehen, so zeigt uns die vollendete Abrundung der meisten, besonders der am häufigsten vorkommenden und vielleicht auch der härtesten der Stramberger Kalke, daß unser exotisches Material hauptsächlich nicht auf tektonischem Wege in den Flysch gelangt ist. Diese Abrundung kann nur auf die Wirkung des Wassers zurückgeführt werden. Unsere Blöcke müssen also in die Flyschbildungen direkt vom Meeresufer, in dem sich der Flysch abgesetzt hatte, hineingekommen sein. Ferner spricht für diesen Ursprung der exotischen Blöcke auch der Umstand, daß die lose nebeneinander liegenden Blöcke in normale, feinkörnige Konglomerate übergehen, die hauptsächlich aus denselben Komponenten, aus denen die exotischen Blöcke bestehen, zusammengesetzt sind. Die Konglomerate kommen in mehreren, mit feinen Sandstein-, Ton- und Mergelschichten abwechselnden Bänken vor. Sie können also keine tektonische Breccie bilden.

Wenn wir annehmen wollen, daß die Flyschbildungen der Przemysler Gegend an einer ihrer heutigen Lage nahen Stelle abgesetzt worden sind, so muß die Fortsetzung des Sandomirer Gebirgszuges das Ufer des Flyschmeeres dieser Gegend gebildet haben. So stellte sich diese Verhältnisse Prof. Siemiradzki vor. Er betrachtete nämlich die Kruheler Juraklippe als Fortsetzung des Piotrków-Kielcer Jurazuges und den Jura von Nizniów am Dniestr als Fortsetzung der Radom-Sandomirer Jurabildungen.

Wenn also Pasma Łysogórskie (das Polnische Mittelgebirge) das Ufer des Flyschmeeres gebildet hatte, so sollten wir im Flysch die Gesteine dieses Gebirges als exotische Blöcke finden. Man hat aber bekanntlich bis jetzt am Kruhel und in dem Karpatenflysch überhaupt keine Spur vom Sandomirer Kambrium oder Silur und ebensowenig irgend eine Spur von Kielcer Devon oder von marinem, aus Kajetanów nördlich von Kielce bekanntem Perm gefunden. Da-

gegen aber finden sich am Kruhel und Lipnik auf einem von nicht einmal 1 km² großen Raum in kolossaler Menge und Masse Gesteine fast sämtlicher Gebirgsbildungen des Krakauer Gebietes.

Es gab also entweder solche Bildungen, die sich heute im Krakauer Gebiete finden, im Paläogen während der Flyschbildung auch an der Verlängerung des Sandomirer Gebirges, also in der Gegend von Przemyśl, oder es kann sich der Flysch des Nordkarpatenrandes nicht an der Stelle, wo er sich heute findet, gebildet haben.

Die erste Annahme, nämlich daß es in Paläogen in der Przemyśler Gegend solche Bildungen gab, welche sich im Krakauer Gebiete finden, hat sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

Das Polnische Mittelgebirge (Pasma Łysogórskie) stellt uns seit der voroberkretazischen Zeit eine große Antikline dar, deren Kern die altpaläozoischen Bildungen und deren Flügel die Trias- und Juraschichten bilden. Diese Flügel konvergieren in nordwestlicher Richtung ungefähr in der Gegend von Piotrków. Dasselbe war vermutlich auch auf der südöstlichen Seite der Fall. Wenn die ältesten, nämlich die kambrischen Bildungen bei Sandomierz und Nadbrzezie vorkommen, so ist das ein Beweis dafür, daß sich an dieser Stelle die stärkste Aufwölbung befand und daß die jüngeren Bildungen auch von SE. diese umfassen mußten. Es mußte sich also der Sandomirer Zug in dieser Richtung, wenn schon nicht bis nach Przemyśl und Jaroslau, so doch jedenfalls nicht sehr weit von diesen Ortschaften fortgesetzt haben. Wo wäre also für die Bildungen, die tatsächlich in Flysch als exotische Blöcke vorkommen der Platz zu suchen?

Viel einfacher ist die andere Annahme, nämlich daß der Flysch sich nicht an der Stelle gebildet hat, wo er sich jetzt befindet.

Das Krakauer geologische Gebiet reicht heute südlich ungefähr bis zur Weichsel und östlich bis zur Stadt Krakau. Wenn dieses Gebiet während der Dauer des Flyschmeeres ebenso weit gereicht hat, also wenn der Flysch, der die Krakauer exotischen Blöcke enthält, sich nicht weit südlicher von der heutigen Weichsel abgesetzt hat, so muß er direkt in östlicher Richtung vorgeschoben worden sein, wenn seine Schichten nach Przemyśl gelangen konnten. Die Flyschfalten mußten in diesem Falle senkrecht zu der östlichen Richtung, also NS. streichen. Indessen finden wir im östlichen Teile der Karpaten, ungefähr von Wieliczka an, fast ausschließlich NW—SE Streichen mit dem Einfallen gegen SW. Die Richtung

der Kraft, die die Flyschschichten gefaltet und eventuell verschoben hatte, ging also natürlicherweise von SW—NE. Aus dieser Richtung müssen die Flyschschichten in ihre heutige Lage verschoben worden sein und in dieser Richtung von Przemyśl müssen die mit den Krakauer identischen Gebirgsarten während der Bildung des Flysches sich befunden haben.

Daraus ergibt sich der einfache Schluß, daß der Wieluń-Krakauer Gebirgszug im Paläogen sich gegen SE. fortsetzte und wenigstens bis zur Kreuzung der von Przemyśl in südwestlicher Richtung ziehenden, dem Streichen der Karpaten senkrechten Linie mit der Richtung der Krakauer Gebilde reichte.

Die südöstliche Fortsetzung des Krakauer Zuges bildete also im Alttertiär das nordöstliche Ufer des Flyschmeeres und der Karpatenflysch setzte sich auf dem Raum ab, der heute von dem südlichen Teile der Westkarpaten eingenommen ist, und in demselben Becken, in dem sich die paläogenen Bildungen des nordwestlichen und mittleren Ungarns abgesetzt haben.

Daraus erklärt sich auch diese auffallende petrographische Ähnlichkeit mancher Karpatenbildungen mit denen Mittel- und Nord-Ungarns und vor allem mit den Clavulina-Szabói-Schichten der Gegend von Budapest. Dies gilt in erster Linie für die mergeligen Schichten von Kruheli Mały und Kruheli Wielki und die der Gegend von Przemyśl überhaupt. Die weißen oder gelblichweißen Ofener Mergel sind petrographisch von den Mergeln der Gegend von Przemyśl fast gar nicht zu unterscheiden. Die kieseligen Einlagerungen in den ersteren, mit ihrem grünlich-gelblichen Anflug auf der verwitterten Oberfläche, mit Gipskristallen und vor allem mit eingelagerten Melettaschuppen, wie ich] sie im Park des Statistischen Amtes in Budapest gesehen habe, entsprechen unseren Menilit-schichten in der teilweise mergeligen Ausbildung. Noch auffallender als die petrographische Beschaffenheit ist die mikrofaunistische Ähnlichkeit der beiden verglichenen Bildungen.

Die Annahme der südöstlichen Fortsetzung des Krakauer Gebirgszuges gestattet uns, mit Hilfe der älteren Beobachtungen noch andere Schlüsse zu ziehen.

In der Kreideperiode setzte sich der Krakauer Zug von Krakau gegen SE. fort. Nordöstlich von diesem zog sich demselben

parallel das Kielce-Sandomirer Gebirge. Zwischen beiden Gebieten breitete sich eine Mulde aus, in der die oberkretazischen Bildungen abgesetzt worden waren. Wie weit gegen SE sich dieses Kreidemeer zog, ob es die Kielce-Sandomirer Insel von der südöstlichen Seite umspülte und mit dem Podolisch-Lubliner Gebiete sich vereinigte, oder ob es sich weit gegen SE. fortsetzte, entzieht sich unserer Kenntnis. Jedenfalls spricht nichts gegen die Annahme, daß die Bildungen der Miechower (Krakauer) Kreide sich wenigstens so weit südöstlich fortsetzten, als der Krakauer vorkretazische Gebirgszug reichte.

Also auf der ganzen Verlängerung des heutigen Miechower Beckens bestehen nordische Kreidebildungen, oder haben sich dort, wo sie im Paläogen teilweise denudiert worden sind, wenigstens in Denudationsresten erhalten.

Sämtlichen in den Mittelkarpaten beschäftigten Geologen war es seit jeher bekannt und es wurde neulich von Wiśniowski überzeugend nachgewiesen¹⁾, daß der faunistische Charakter der Kreidebildungen von Prądkowce, Węgierka und Leszczyny ausgesprochen nordeuropäisch ist. Dasselbe gilt auch für ihren petrographischen Charakter. Prof. Szajnocha versuchte schon früher die Mergel von Węgierka mit der podolischen, beziehungsweise mit der Krakauer Kreide nicht nur faunistisch, sondern auch auf grund der petrographischen Beschaffenheit²⁾ zu identifizieren.

Wenn auf dem von den Nordkarpaten eingenommenen Raume sich die Miechower Kreide abgesetzt haben mußte und wenn in den Karpaten und in erster Linie in der Gegend von Przemyśl, von welcher hier hauptsächlich die Rede ist, die Bildungen der oberen Kreide mit dem nördlichen Charakter konstatiert wurden, so ist die Identität dieser beiden Bildungen augenfällig.

In der Miozänzeit sind bei der Faltung der heutigen Karpaten die paläogenen Bildungen aus ihrer südwestlichen Lage über den südöstlichen Teil des Krakauer paläozoisch mezozoischen Zuges über-

¹⁾ T. Wiśniowski: Über d. Alter d. Inocer. Sch. in d. Karpaten. Bull. d. Acad. d. Sc. d. Cracovie 1905.

— Über d. Fauna d. Spasser Schiefer in d. Ostkarpaten Galiziens. Bull. d. Acad. d. Scien. d. Crac. 1906.

²⁾ W. Szajnocha: Warstwy z Węgierki pod Przemyślem. Kosmos. Lemberg 1899.

— Atlas geolog. Galicyi. H. XIII. Krakau 1901.

geschoben worden. Bei dieser Schiebung der Flyschschichten konnten manche vom Untergrunde, der früher das Ufer des Flyschmeeres gebildet hatte, abgerissene Gesteinsblöcke in den Flysch hineingebracht worden sein. Die in unseren Abbildungen Fig. 2 und 4 und besonders in Fig. 8 dargestellten Blöcke können als solche tektonisch in den Flysch hineingebrachten Fremdlinge betrachtet werden. Nach Überwindung des Krakauer Zuges bedeckte der Flysch den nordöstlich liegenden oberkretazischen Becken. Mit der Zeit ist die Überschiebungsdecke stellenweise so stark denuidiert worden, daß die überdeckten, lokalen Kreidebildungen in Form von geologischen Fenstern ganz fremdartig aus ihrer Umgebung herausragen.

Die Annahme der südöstlichen Fortsetzung des Krakauer Zuges ermöglicht uns die Erklärung der auffallenden Widersinnigkeit der Schichtenlagerung, der oberen Kreide und der paläogenen Bildungen der Gegend von Przemyśl.

Die Idee der Fortsetzung der Sudetischen Gebirgsbildungen im weiteren Sinne und speziell der Krakauer in Form eines vindelischen Walles ist nicht neu. Wir finden im Gegenteil in der karpatischen Literatur eine ganze Reihe von geologischen Arbeiten, in denen dieser Gegenstand auf grund des Auftretens der exotischen Blöcke von verschiedenen Standpunkten behandelt wird. Ohne auf die spekulativen Betrachtungen der einzelnen Autoren einzugehen, will ich nur die positiven Tatsachen erwähnen, die auf unseren Gegenstand Bezug haben.

Aus der Reihe der exotischen Blöcke des Karpatenflysches, die sich mit den Krakauer Gebilden vergleichen lassen, sind bis jetzt folgende beschrieben worden.

1. Oberdevonkalk mit *Spirifer Verneuilli* in den paläogenen Bildungen von Karpętna SE. von Teschen gefunden ¹⁾).

2. Kohlenkalk mit *Productus cf. giganteus*, von Prof. Niedzwiedzki bei Pobieszczany südöstlich von Wieliczka als lose liegender Block gefunden ²⁾).

Kohlenkalk mit *Productus sp.*, von Prof. Uhlig bei Trzemesna

¹⁾ Hohenegger: Geognostische Karte d. Nordkarpaten. Gotha 1861. S. 35—37.

²⁾ J. Niedzwiedzki: Beitrag z. Kenntnis d. Salzformation v. Wieliczka und Bochnia. Lemberg 1883—91. S. 41.

südöstlich von Tarnów und Zwiernik, südwestlich von Pilzno in den Bonarówka-Schichten gefunden ¹⁾).

3. Ein Sandsteinblock aus der produktiven Kohlenformation mit *Calamites Suckowi* von Dr. Tietze, bei Bachowice zwischen Zator und Wadowice im Cieżkowicer Sandstein gefunden ²⁾).

Die an verschiedenen Stellen in meist deutlich paläogenen Karpaten-Sandsteinen gefundenen Steinkohlenblöcke (auf galizischen Boden in der größten Masse bei Bireza in der Nähe von Przemyśl).

4. Ein hellgrauer, mergeliger, an die Oxfordstufe erinnernder Kalkstein mit Ammonitendurchschnitt (*Perisphinctes sp. ind.*), von Uhlig am Ropaufer bei Gorlice im Cieżkowicer Sandstein gefunden ³⁾).

Ein Kalkstein mit verschiedenen Ammoniten, worunter manche an *Perisphinctes biplex* erinnern, und mit Crinoiden- und Echinidenresten von Tietze bei Bachowice gefunden. Nach der Beschreibung von Tietze entspricht das Gestein dem Oxfordkalk aus Kruhel Wielki, also auch dem Krakauer vollständig ⁴⁾).

5. Inwalder und Stramberger Kalk, von fast sämtlichen im Karpatenflysch arbeitenden Geologen zitiert. Ob aber das ganze exotische Material, welches als Stramberger Kalk zitiert wird, tatsächlich zu demselben Gestein gehört, ist fraglich.

Die auf den schlesischen und mährischen Teil des Karpatenflysches bezügliche Literatur und die vielen Daten über das Auftreten verschiedener exotischer Blöcke und besonders der der Kohlenformation und teilweise auch der Jurablöcke, nämlich die zahlreichen Arbeiten von Hohenegger, Stur, Rzehak, Tietze u. a. m., habe ich vorläufig nicht berücksichtigt.

Auf grund dieser Daten war jeder von den zitierten Geologen überzeugt, daß die exotischen Blöcke nur von den noch jetzt im Krakauer Gebiete existierenden Bildungen stammen müssen. In der Tertiärzeit setzten sich nach denselben Autoren diese Bildungen ostwärts fort in Form eines vindelizischen Walles, der das Karpatenflyschmeer von dem außerkarpatischen Gebiete scheidet.

Die oben erwähnten, exotischen Blöcke sind nicht weit von Kra-

¹⁾ V. Uhlig: Ergebnisse d. geolog. Aufn. in westgaliz. Karpaten. J. G. R. A. B. XXXVIII. 1888. S. 238.

²⁾ E. Tietze: Beiträge z. Geologie v. Galizien. J. G. R. A. B. XLI. 1891. S. 24—33.

³⁾ V. Uhlig: J. G. R. A. 1888. S. 239.

⁴⁾ E. Tietze: J. G. R. A. 1891. S. 24—34.

kau gefunden worden. Der östlichste, von Uhlig angegebene Punkt befindet sich südwestlich von Pilzno, also ein wenig südöstlich von Tarnów. Die Annahme einer so nicht weit reichenden Fortsetzung der Krakauer Bildungen gegen Osten war nicht so unnatürlich, wie es jetzt sein müßte, nachdem ich die Krakauer Gesteine bei Przemyśl, also auf direkter Verlängerung des Kielce-Sandomirer Zuges, gefunden habe.

Unsere Annahme der südöstlichen und nicht der östlichen Fortsetzung der Krakauer Gebilde widerspricht auch der vor wenigen Jahren von Prof. Zuber aufgestellten Theorie¹⁾ über die Herkunft der exotischen Blöcke des ostkarpatischen Flysches durchaus nicht. Im Gegenteil beide ergänzen und stützen einander, wenn wir uns bei der Zuberschen Annahme die Fortsetzung des Dobrudschazuges nicht bogenförmig bis zu dem Sandomirer Zuge gezogen, sondern ein wenig gegen SW. verschoben denken, so daß er sich geradlinig bis SW. von der Gegend von Przemyśl mit der Fortsetzung der Krakauer Gebilde vereinigt.

¹⁾ Neue Karpatenstudien. J. d. g. R. A. 52. Wien 1902.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostańskiego.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

24 Czerwca 1907.

PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873 — 1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochanovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profesa S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokołowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XIV, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Cermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars I et 2.) Acta Joannis Sobieski 1620—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad-res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Goleś 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III. VI — XXXIII, 67 planches, vol. I, II, IV, V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraison (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świętek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historia jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historii polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13 k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1889. — 4 k.

N° 6.

JUIN.

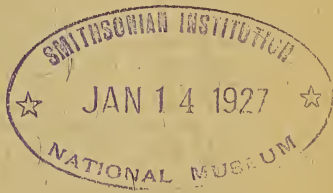
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. Joseph Rostafiński,
Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

LITERATUR:

- 1) Arloing et Renaut. Sur l'état des cellules glandulaires de la sous-maxillaire après l'excitation prolongée de la corde de tympan. Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. Paris T. 88. 1879.
- 2) Batelli Andrea e Giacomi Ercole. Struttura istologica delle glandole salivari degli uccelli. Seconda commun. Atti e. Rendic. della Accad. med. chir. di Perugia. Vol. 1. Fasc 2, 3. 1889.
- 3) Bermann Isidor. Über tubulöse Drüsen in den Speicheldrüsen. Inaug. Diss. Würzburg. 1878.
- 4) — Weitere Mittheilungen über tubulöse Drüsen in den Speicheldrüsen. Sitzb. der Phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg. 1878.
- 5) — Über die Zusammensetzung der gland. submaxillaris aus verschiedenen Drüsenformen und deren functionelle Structurveränderungen Würzburg 1878.
- 6) Bernard Claude. Recherches d'anatomie et de physiologie comparées sur les glandes salivaires chez l'homme et les animaux vertébrés. Compt. Rend. de l'Acad. de sc. Paris. T. 34. 1852.
- 7) Biedermann W. Zur Histologie und Physiologie der Schleimsekretion. Sitzungsber. der Wiener Acad. der Wissensch. Mathem.-naturw. Kl. 3 Abt. T. 94. 1886.
- 8) G. Bizzozero u. Vassale G. Über den Verbrauch der Drüsenzellen der Säugethiere in erwachsenen Thieren. Med. Centralbl. 1885.
- 9) — Über die Erzeugung und die physiologische Regeneration der Drüsenzellen bei den Säugethieren. Arch. f. path. Anat. u. Physiol. von. R. Virchow CX.
- 10) Bockendahl A. Über Kerntheilungen in der glandula submaxillaris des Hundes und deren Zusammenhang mit der Secretion. Mittheil. f. d. Ver. Schleswig-Holst. Ärzte in Kiel. Jg. 3. H. 9. 1889.
- 11) Boll. Fr. Beiträge zur mikroskopischen Anatomie der acinösen Drüsen. Inaug. Diss. Berlin. 1869.
- 12) Born G. Leopold Auerbach †. Anat. Anz. T. XIV.
- 13) Buffalini G. Sulla destinatione fisiologica del corpo semilunare di Gianuzzi. Giornale intern. delle scienze mediche. Nuova Serie. Anno primo. Vol. 2. Sem. 2. Napoli 1879.
- 14) Chievitz. J. H. Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Speicheldrüsen. Arch. f. Anat. u. Physiol. Anat. Abt. Jg. 1885.
- 15) Cholodkowsky N. Zur Kenntnis der Speicheldrüsen der Vögel. Zool. Anz. Jg. 15. 1892.
- 16) — Zur Anatomie der Speicheldrüsen der Vögel. Rev. d. scienc. natur. St. Petersburg. T. 3. Nr. 6. 1893.
- 17) Ebner V. v. Über die Anfänge der Speicheldrüsen in den Alveolen der Speicheldrüsen. Arch. f. mikr. Anat. T. 8. 1872.
- 18) Ellenberger u. Hofmeister. Die histologische Einrichtung der Speicheldrüsen der Pferde. Bericht über Veterinärwesen im K. Sachsen. J. D. Jahr. 1881. Drezno 1882.

- 19) Ewald Anton. Beiträge zur Histologie u. Physiol. der Speicheldrüsen des Hundes. Inaug. Diss. Berlin 1870.
- 20) Fischer A. Zur Kritik der Granula - Methoden. Anat. Anz. 1893-94. T. IX i X.
- 21) Giacomini Ercole. Sulle glandule salivari degli uccelli. Richerche anat.-embr. Monit. zool. ital. Anno 1. N. 8-10. Siena 1890.
- 22) Falcone C. Contributo alla istogenesi ed alla struttura delle glandole salivari. Monit. Zool. Ital. Anno IX. No. 1. 1898.
- 23) Flemming W. Neue Beiträge zur Kenntniss der Zelle. Arch. f. mikr. Anat. T. XXXVII.
- 24) Gurwitsch. A. Morphologie u. Biologie der Zelle. Jena. G. Fischer 1904. Cap. V. A.
- 25) Grot. F. Über den Bau der Speicheldrüsen. Protokolle der Sitzung. der II. Versamml. russ. Naturf. u. Ärzte. Warszawa 1876 (Ref. Hoyer a Schwalbe Jahresb).
- 26) Hebold Otto. Ein Beitrag zur Lehre von der Secretion und Regeneration der Schleimzellen. Inaug. Diss. Bonn 1879.
- 27) Heidenhain M. Über die erste Entstehung der Schleimrömpfe beim Oberflächenepithel des Magens. Anat. Anz. 1900. T. XVIII.
- 28) Heidenhain R. Über einige Verhältnisse des Baues und der Thätigkeit der Speicheldrüsen. Med. Centralblatt No. 9. 1866.
- 29) — Beiträge zur Lehre von der Speichelsekretion. Studien des physiol. Instit. zu Breslau H. 4. Lipsk 1868.
- 30) Held Hans. Beobachtungen am thierischen Protoplasma. I. Drüsengranula u. Drüsenprotoplasma. Arch. f. Anat. u. Physiol. Anat. Abt. 1899.
- 31) Henle J. Über den Bau der Drüsen. Vers. der Naturf. u. Aerzte in Freiburg. i. B. 1898.
- 32) Herman F. Über regressive Metamorphose des Zellkerns. Anat. Anz. Jg. 3.
- 33) Hoyer H. (sen). Über den Nachweis des Mucins in Geweben mittelst der Färbemethode. Arch. f. mikr. Anat. T. XXXVI.
- 34) Klein E. Ein Beitrag zur Kenntnis der Struktur des Zellkerns und der Lebenserscheinungen der Drüsenzellen. Ctrbl. f. d. med. Wiss. No. 17. 1876.
- 35) Klebs G. Über den Einfluss des Kerns in der Zelle. Biol. Ctrbl. No. 7.
- 36) Kolossow. A. Eine Untersuchungsmethode des Epithelgewebes und die erhaltenen Resultate. Arch. f. mikr. Anat. T. LII.
- 37) Krause R. Beiträge zur Histologie der Speicheldrüsen. Arch. f. mikr. Anat. T. XXXIX.
- 38) — Zur Histologie der Speicheldrüsen. Arch. f. mikr. Anat. XXXV.
- 39) Küchenmeister Hellmuth. Über die Bedeutung der Gianuzzischen Halbmonde. Arch. f. mikr. Anat. T. 46. 1895.
- 40) Kultschizky N. Zur Histologie der Speicheldrüsen. Protok. d. 7. Vers. russ. Naturf. u. Aerzte in Odessa 1883 (po rusku).
- 41) — Zur Lehre vom feineren Bau der Speicheldrüsen. Zeitschr. f. wiss. Zool. T. 41. 1885.
- 42) Kunze. Beitrag zum histologischen Bau der grösseren Speicheldrüsen bei den Haussäugethieren. Deutsche Zeitschr. f. Thiermed. T. 10. 1884.

- 43) Laguesse E. et Jouvenel E. Description histologique, des glandes salivaires chez un supplicié. Bibl. anat. T. 7. 1899.
- 44) Langley J. N. On the structure of mucous salivary glands. Proc. of the Royal Soc. Vol. 40. 1886.
- 45) — On the histology of the mucous salivary and on the beaviourh of their mucous constituents. Journ. of. Physiol. Vol. 10. 1889.
- 46) Laserstein Siegfried. Über die Anfänge der Absonderungswege in den Speicheldrüsen und im Pankreas. Aus d. physiol. Inst. zu Rostock. Arch. ges. Phys. T. 55. 1894.
- 47) Lawdowsky M. Aus Anlass der neuen Untersuchungen über den Bau der Speicheldrüsen und über die morphologischen Erscheinungen in denselben bei der Absonderung. Militärärztl. Journ. 1880.
- 48) — Zur feineren Anatomie und Physiologie der Speicheldrüsen insbesondere der Orbitaldrüse Arch. f. mikr Anat. T. 13. 1876.
- 49) Lazarus. A. Über secretorische Function der Stäbchenepithelien in den Speicheldrüsen. Arch. f. d. ges. Physiol. T. 42. 1888.
- 50) List H. J. Über Becherzellen und Leydig'sche Zellen (Schleimzellen) Arch. f. mikr. Anat. 26. 1886.
- 51) Loewenthal N. Zur Kenntnis der Glandula submaxillaris einiger Säugethiere. Anat. Anz. 9. 1894.
- 52) — Historisch kritische Notiz über die Gl. Submaxillaris. Anat. Anz. 10. 1895.
- 53) Maximow Aleksander. Beiträge zur Histologie und Physiologie der Speicheldrüsen. Arch. f. mikr. Anat. 58.
- 54) Mayer P. Über Schleimfärbung. Mitth. d. Zool. Station zu Neapel. T 12. 1896.
- 55) Merkel F. Die Speicheldrüsen. Rectoratsprogramm. Lipsk 1883.
- 56) Müller E. Zur Anatomie der Speicheldrüsen (Aus der histol. Anstalt d. Carol. med.-chir. Inst. zu Stockholm) Nordkist med. Arkiv. No. 19. 1893. Ny Föld. T. 3.
- 57) — Über Secretcapillaren. Arch. f. mikr. Anat. 45. 1895.
- 58) — Drüsenstudien 1. Die serösen Speicheldrüsen. Arch. f. Anat. u. Physiol. Anat. Abth. H. 5/6 1896.
- 59) — Drüsenstudien 2. Zeitschr. f. wiss. Zool. T. 64. Z. 4. 1898.
- 60) Nussbaum M. Über den Bau und die Thätigkeit der Drüsen. Die Fermentbildung in den Drüsen. I. Mitteilung. Arch. f. mikr. Anat. T. 13. 1876.
- 61) — II. Mitteilung. Arch. f. mikr. Anat. T. 15. 1878.
- 62) — III. Mitteilung. Arch. f. mikr. Anat. T. 16. 1879.
- 63) Oppel A. Lehrbuch der vergleichenden mikr. Anatomie der Wirbelthiere. Cześć III. 1900.
- 64) Paneth J. Bemerkungen zu dem Aufsätze des Herrn Schiefferdecker: „Zur Kenntnis des Baues der Schleimdrüsen“. Arch. f. mikr. Anat. 34. 1884.
- 65) Paulsen E. Bemerkungen über Secretion und Bau der Schleimdrüsen. Arch. f. mikr. Anat. 28. 1886.
- 66) Pflüger E. Über die Epithelien der Gl. Submaxillaris. Med. Ctrbl. T. 4. 1866.
- 67) — Die Speicheldrüsen. Stricker's Handbuch der Lehre von den Geweben 1871.
- 68) Ranvier L. Etude anatomique des glandes communes sous les noms des sous-

- maxillaire et sublinguale chez les mammiferes. Arch. de Physiol. Année 18. 1886.
- 69) — Des vacuoles des cellules caliciformes, des mouvements de ces vacuoles, et des phénomènes intimes de la sécrétion du mucus. Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. d. Paris, T. 104. 1887.
- 70) Retzius G. Über die Anfänge der Drüsengänge und die Nervenendigungen in den Speicheldrüsen des Mundes. Biol. Untersuch. N. F. T. 3. Z. 9. Stockholm 1892.
- 71) Schiefferdecker P. Zur Kenntnis des Baues der Schleimdrüsen. Arch. f. mikr. Anat. 23. 1884.
- 72) Schultze F. E. Epithel und Drüsenzellen. Arch. f. mikr. Anat. T. 3. Z. 1867.
- 73) Schulze O. Grundris der Entwicklungsgeschichte des Menschen und der Säugethiere. Lipsk. Wilh. Engelmann 1897.
- 74) Solger B. Zur Kenntnis der secernierenden Zellen der Gl. submaxillaris des Menschen. Anat. Anz. 9.
- 75) — Über den feineren Bau der gl. submaxillaris des Menschen mit besonderer Berücksichtigung der Drüsengranula. Festschr. z. 70. Geburtstag von Carl. Gegenbaur T. 2. 1896.
- 76) Stöhr Ph. Über Schleimdrüsen. Sitz.-ber. d. Phys. med. Ges. zu Würzburg. No. 6, 7. 1884.
- 77) — Über Schleimdrüsen. Festschr. für A. v. Kölliker, zur Feier seines 70. Geburtstages. 1887.
- 78) — Über Randzellen und Secretcapillaren. Arch. f. mikr. Anat. T. 47. 1896.
- 79) Wildt August. Ein Beitrag zur mikroskopischen Anatomie der Speicheldrüsen. Aus dem anat. Inst. zu Bonn. Inaug. Diss. Bonn 1894.
- 80) Zimmermann K. W. Beiträge zur Kenntnis einiger Drüsen und Epithelien. Arch. f. mikr. Anat. 52.
- 81) Reichel P. Über die morphologischen Veränderungen der Tränendrüsen bei ihrer Tätigkeit. Arch. f. mikr. Anat. T. 17.
- 82) Ogata M. Die Veränderungen der Pancreaszellen bei der Secretion. Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abt. 1883.
- 83) Noll Alfred. Das Verhalten der Drüsengranula bei der Sekretion der Schleimzelle und die Bedeutung der Gianuzzi'schen Halbmonde. Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abt. Suppl.-Bd. 1902.
-

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 6.

Juin

1907.

- Sommaire:** 29. M. E. ROSENHAUCH. Sur le développement embryonnaire de la cellule mucipare.
30. M. Z. WÓYCICKI. Structure du sac embryonnaire de la capucine.
31. M. Z. WÓYCICKI. Les noyaux dans les cellules des appendices du suspenseur de la capucine.
32. M. VL. KULCZYŃSKI. Fragmenta arachnologica, V.
33. MM. A. KARPÍŃSKI et BR. NIKLEWSKI. De l'influence de la matière organique sur la nitrification dans les cultures impures.
34. MM. TAD. KOŹNIEWSKI et L. MARCHLEWSKI. Études sur la chlorophylle.
35. M. HUGO ZAPALOWICZ. Revue critique de la flore de la Galicie, X partie.

Séance du lundi 3 Juin 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

29. M. EDMUND ROSENHAUCH. *Rozwój komórki śluzowej. (Über die Entwicklung der Schleimzelle).* (Sur le développement embryonnaire de la cellule mucipare). Mémoire présenté par M. K. Kostanecki m. t.
(Planche XVI, XVII, XVIII).

Bei den Untersuchungen der Schleimdrüsen standen drei fundamentale Fragen im Vordergrund des Interesses, nämlich die Bedeutung der Gianuzzischen Halbmonde, der Verlauf der Sekretkapillaren und die Entstehungsweise des Schleims in der Zelle. Während die beiden ersten Fragen seitens verschiedener Autoren (Ebner, Asp, Laserstein, Müller, Krause, Küchenmeister, Oppel, Zimmermann, Kolossow, Maximow) eine eingehende Bearbeitung erfahren haben und der Lösung nähergebracht wurden, ist die Frage über die Entwicklung des Schleims in der Zelle noch immer unentschieden.

Für die Lösung dieser Frage ist es vor allem von prinzipieller Bedeutung, die Bilder der verschiedenen Sekretionsphasen festzustellen, nämlich das Aussehen einer Zelle, die noch keinen Schleim enthält, einer mit Schleim gefüllten Zelle und schließlich einer solchen, die ihren Schleim ganz abgegeben hat.

Mit der Entwicklung der Schleimzelle beschäftigte sich zuerst R. Heidenhain. Er bemerkte den Unterschied zwischen einer ruhenden ¹⁾ (sekretvollen) und sezernierenden Zelle. Nach ihm besteht die ruhende Zelle hauptsächlich aus einer hellen, sich nicht färbenden Masse, in welcher sich eine leicht granulöse, netzförmige Substanz befindet, die Heidenhain für Protoplasma hält. Während der Sekretion beobachtete er, wie sich der Gehalt der hellen Substanz verminderte, während die granulöse Masse (Protoplasma) sich vermehrte. Das granulöse Zellprotoplasma erhält von der Lymphe, die die Drüsenalveolen umspült, gewisse Bestandteile und nimmt infolgedessen zu. Aus diesem Protoplasma entsteht dann der helle Zellbestandteil, der das Mucigen, eine Vorstufe des Mucins, bildet. Lawdowsky, Ewald, Pflüger und Hebold schließen sich ganz Heidenhain's Ausführungen bezüglich der Schleimmetamorphose des des Zellprotoplasmas an; sie widersprechen dagegen der Ansicht Heidenhain's, daß die Zelle nach einmaliger Schleimproduktion zugrundegehe. Im weiteren Verlauf der Forschungen suchte man immer die Frage zu entscheiden, wie eine sekretleere Zelle aussehe. Verschiedene Autoren strebten dieses Ziel auf verschiedenen Wegen an. Man untersuchte den Sekretionsprozeß, indem man sich verschiedener Färbemittel zur Färbung der Präparate bediente (Schiefferdecker, List). Man versuchte die Zelle zur ausgiebigen Sekretion zu zwingen, um auf diese Weise eine sekretleere Zelle zur Untersuchung zu erhalten. Man erzielte die Sekretionsvermehrung, indem man dem Tier sehniges Fleisch reichte (Kolossow), indem man die Mundschleimhaut mechanisch oder chemisch reizte (Pflüger, Lawdowsky) oder Pilokarpinlösungen subkutan injizierte (Altmann), oder die Sekretionsnerven mit elektrischem Strome reizte (Mislawsky u. Smirnow u. A.). Von den Forschern, die das Sekretionsbild aus der bloßen Observation gefärbter Präparate rekonstruieren wollten, untersuchte Schiefferdecker die Schleimzellen des Blasenepithels des Frosches, sowie die Schleimzellen höherer Wirbeltiere, wie

¹⁾ Wir wollen uns bei der Beurteilung der verschiedenen Sekretionsphasen folgender Bezeichnungen bedienen: Sekretleer nennen wir eine Zelle, die in ihrem Innern gar kein Sekret enthält; sekretbereitende Zelle — eine solche, die in ihrem Innern das Sekret bereitet; sekretvoll (von einigen Autoren, unserer Meinung nach, weniger richtig auch ruhende Zelle genannt) — eine Zelle, die von Sekret erfüllt ist; sezernierend nennen wir eine ihr Sekret an das Drüsenlumen abgebende Zelle.

z. B. die des Unterkiefers und der Unterzungendrüse des Hundes und des Menschen, indem er die Präparate mit Eosin, Dahlia und Methylgrün färbte. Auf grund seiner Beobachtungen stellte Schiefferdecker eine Bilderreihe zusammen, welche die aufeinander folgenden Sekretionsstadien darstellen sollen, und kam zu dem Schlusse, daß der Kern durch eine neu gebildete Masse (Mucin) gegen die Zellbasis gedrängt wird. Im Gegensatz zu Kolossows Ausführungen betrachtet er das Herunterstoßen des Kernes als keinen rein passiven, mechanischen Prozeß, sondern als Resultat von Prozessen chemischer Natur, worauf die verschiedene Färbung des Kernes in verschiedenen Stadien hinweist. Der Schleim als Sekret besteht daher nach Schiefferdecker aus zwei Substanzen: der retikulären und der interretikulären. Die erstere enthält mehr feste Bestandteile, jedoch kein Mucin, die letztere dagegen bildet ein weiteres Sekretionsstadium. Sie entsteht aus der vorigen, ist weniger fest, weniger kompakt und enthält schon Mucin. Auch List unterscheidet in den Schleimzellen zwei Substanzen: die Filarmasse, welche sich kräftig färbt, und die sich nichtfärbende Interfilarmasse. List untersuchte die Schleimzellen der Oberlippe von *Cobitis fossilis* und des Dünndarms der Wirbeltiere. Beide Substanzen (die Filar- und Interfilar-masse) bilden das Sekret, das die Zellen durch die Stomata verläßt. Auf mit Glyzerin-Hämatoxylin und Eosin gefärbten Präparaten sah er, wie sich die Zellen verschieden kräftig färbten, vom Lumen bis zum Kern in verschiedenen Nuancen von blau bis rosa. Mislawsky und Smirnow versuchten den Sekretionsprozeß in der Parotisdrüse des Hundes durch Reizung der Sekretionsnerven (N. Auriculo-temp, Chorda tympani) zu untersuchen. Auf grund eigener Experimente und mikroskopischer Bilder kamen die genannten Forscher zu folgenden Ergebnissen: In den Zellen der Parotisdrüse geht der Sekretionsprozeß so vor sich, daß zuerst Körnchen (Granula) auftreten; diese quellen auf, lösen sich dann und bilden, indem sie sich mit dem Sekret der Speicheldrüsen¹⁾ vermischen, den Parotisspeichel. Diesen Prozeß, welcher bei normalem Wasserzufluß zur Drüse recht schnell vor sich geht, weshalb er auch schwer zu beobachten ist, kann man genau beobachten, wenn man den Wasser-

¹⁾ Auf grund seiner Forschungen kam Merkel zu der Überzeugung, daß die Epithelien der Schleimausführungsgänge Kalzium — und andere Verbindungen sezernieren. Daß diese Zellen sezernieren, beweisen auch Solger's Beobachtungen.

zufluß entweder vermindert oder gänzlich absperrt (durch Durchschneiden des sympathischen Nerven und Druck auf die Art. Carotis). Der Speichel wird auch von den Drüsen, zu denen der Wasserzufluß erschwert oder gänzlich aufgehoben wurde, entweder gar nicht oder in sehr geringer Menge ausgeschieden, er ist sehr dickflüssig und enthält viele Körner, während er bei normalem Wasserzufluß reichlich aus dem Ausführungsgange hervorquillt und flüssig, hell, homogen und ohne Körner erscheint. Mislawsky und Smyrnnow sind die ersten, welche die mehr festen Körnchen als Vorstufe des entstehenden Schleimes hinstellen. Frühere Autoren (Heidenhain, Schiefferdecker, List, später auch Kolossow und Krause) betrachten die Körnchen Mislawsky's und Smyrnnow's als mit flüssiger Substanz gefüllte Vakuolen. Obzwar noch im Jahre 1879 Langley von Körnchen, granula. in den Drüsenzellen spricht, muß doch das Hauptverdienst, die körnige Struktur in den Drüsenzellen nachgewiesen zu haben, Altmann zugesprochen werden. Dieser Forscher hat als erster den Veränderungen, denen die Körnchen während der Sekretion unterliegen, genauere Aufmerksamkeit zugewandt. Auf grund der Präparate, die mit seiner bekannten Methode dargestellt wurden, kam Altmann zu der Überzeugung, daß das Schleimdrüsensekret aus Körnchen besteht. Fischer lenkte in seiner bekannten Arbeit die Aufmerksamkeit darauf, daß eine ganze Reihe von Bildern, wo man in den Zellen Körnchen auftreten sieht, das Resultat der Fixierungsmittel selbst sein könnte. Man hat sich daher zur Untersuchung der Schleimzelle in möglichst frischem Zustande, also direkt der dem Organismus entnommenen Zelle gewandt. Schon früher im Jahre 1879 hatte Langley Schleimzellen in frischem Zustande untersucht. Er sah in diesen Körnchen, die in einzelnen Zellen fast ihren ganzen Inhalt bildeten. Nach ihm besitzen die protoplasmareichen Zellen anfangs kleine Körnchen, die aus eiweißähnlicher Substanz gebildet sind; diese verwandeln sich langsam in viel größere Schleimkugeln. Diese erfüllen entweder die ganze Zelle, oder lassen den basalen Zellteil frei.

Müller untersuchte die Unterkieferdrüse des Kaninchens. Auf frischen Schnitten sah er zwei verschiedene Arten von Zellen: die einen enthielten helle, schwach lichtbrechende, die anderen viel dunklere, stark lichtbrechende Körnchen. Die stark lichtbrechenden besitzen, wie sich Müller überzeugte, eine ziemlich feste Konsistenz, und sind keineswegs mit Flüssigkeit erfüllte Vakuolen. Die hellen

Körner sind sehr zart und erfordern Vorsicht bei der Beobachtung. Nach Müller bilden sie ein späteres Stadium der Schleimentwicklung und sind aus den stark lichtbrechenden durch Aufquellen hervorgegangen. Außer den oben beschriebenen, großen Körnern sah Müller bei starken Vergrößerungen auf frischen Schnitten in der interretikulären Substanz viel kleinere Körnchen, aus denen nach seiner Meinung durch Wachstum die stark lichtbrechenden Körner entstehen und sich nachher in helle, schwach lichtbrechende verwandeln sollen. Auf fixierten Präparaten (in Sublimat) bemerkte er Zellen mit einer sich stark färbenden Netzstruktur. In den Netzmaschen lagen helle nichtgefärbte Granula. Andere dunklere Zellen enthielten gefärbte Körner, zeigten aber eine undeutliche Netzstruktur. Die gefärbten Körner entsprechen den dunklen Körnern an frischen Präparaten, während die nichtfärbbaren nach Müller den hellen Körnern in frischen Präparaten entsprechen sollen. Die dunkeln Körner gehen im Laufe der Schleimentwicklung in helle über und verlieren die Färbbarkeit.

Held bestätigt die Resultate Müllers insoferne, als auch er auf frischen Schnitten der Submaxillardrüse des Kaninchens helle und dunkle, stark lichtbrechende Körner beobachtete. Er glaubt aber, daß die hellen Körner sich deshalb nicht färben, weil sie durch das Fixierungs-Mittel (Sublimat) und durch die Nachbehandlung in Alkohol und Jodtinktur aufgelöst worden sind — und nicht, wie es Müller angab, infolge einer inneren Umwandlung, als eines weiteren Stadiums des Sekretionsprozesses. Dieser beruht nach Held auf dem Auftreten halb flüssiger, halb mehr fester Körner in verschiedenen Gegenden der Zelle, bis sie ganz von ihnen erfüllt ist. Die Körner werden von einer Masse gebildet, aus der Mucin entsteht (Mucigen). Die Körner sollen sich im Reste des Zellprotoplasmas befinden.

Die Untersuchungen Solgers beziehen sich auf die Submaxillar- und Sublingualdrüse des Menschen. Auf Gefrierschnitten der Submaxillardrüse sah er Alveolen, in denen die Körner deutlich sichtbar waren; er konnte jedoch meist weder die Zellgrenzen, noch die Alveolenlumina beobachten. In den Alveolen sah er matte Tropfen von verschiedener Größe, die in den zentralen Alveolenpartien zahlreicher auftraten, in den Randpartien dagegen in der Umgebung des Kernes fehlten. Nach Solgers Anschauung sollen es flüssige Tropfen sein, er nennt sie auch Sekrettropfen, Sekretvaku-

olen. Auf Gefrierschnitten der Sublingualdrüse des Menschen sah er ganz dieselben matten Sekrettropfen, aber manchmal — allerdings selten — konnte man neben diesen — in der Sublingual-, nicht in der Submaxillardrüse — größere, stark lichtbrechende Tropfen sehen, die in ihren Innern öfters eine Vakuole enthielten. „Daß diese Tropfen — schreibt Solger — in gewissem, genetischem Zusammenhange mit den matten Sekrettropfen stehen, ist sicher, sie sind augenscheinlich aus solchen matten Tropfen entstanden“.

Zu etwas anderen Resultaten gelangte Noll. Er untersuchte die Submaxillardrüse des Hundes in vivo und auf Schnitten, die nach der Altmann'schen Methode oder mit Sublimat fixiert waren. Auf frischen Schnitten sah er in den Schleimzellen Granula und in den Halbmondzellen Körnchen, die, was die Größe und das Lichtbrechungsvermögen anbelangt, von jenen verschieden waren. Er konnte sich aber überzeugen, daß wenn die Chorda mit elektrischem Strome gereizt wurde, in den Schleimzellen ähnliche Körnchen auftraten, wie er sie in den Halbmondzellen beobachtet hatte. Er sah auch eine ganze Reihe von Übergangstadien von kleinen, matten Körnchen (der Halbmondzellen) bis zu den stark lichtbrechenden großen Granula (der Schleimzellen) in einer und derselben Zelle. Aus diesem Grunde hält er die Zellen der Gianuzzi'schen Halbmonde für Schleimzellen, die entweder vollständig von Schleim frei sind, oder sich in den Anfangsstadien der Sekretproduktion befinden. Auf frischen Schnitten der Submaxillardrüse eines neugeborenen Hundes konnte Noll keine Körnchenkomplexe beobachten, die denen der Halbmondzellen ähnlich angeordnet wären. Wenn er aber mit Sublimat fixierte Schnitte beobachtete, sah er den Halbmondzellen ähnliche Gebilde. Nach Noll's Ansicht waren es aber nur Basalteile der Schleimzellen, die mit Schleim nicht gänzlich erfüllt waren und vom Messer schräg getroffen worden waren.

Auf frischen Schnitten der Submaxillardrüse des Igels oder nach Zugabe indifferenter Flüssigkeiten sah Krause in den Zellen überhaupt keine Körner. Er sah zwar sich stark in Eisen-Hämatoxilin färbende Körner auf fixierten Präparaten, betrachtete sie aber als Kunstprodukte im Sinne Fischers.

Laguesse u. Jouvenel (Bibliographie anatomique, B. VII, 1899) untersuchten die Unterkieferdrüse eines Guillotinierten. Sie sahen im Protoplasmanetz helle Maschen. Diese sind nach ihnen von Mucigen erfüllt. Indem dieses wächst, zerreißt es die zarteren Fäden

des Protoplasmanetzes und legt sich in Form von Streifen den größeren Protoplasmafäden an. Dort läßt sich eben das Mueigen in Form von roten, mit Mucikarmin gefärbten Fäden nachweisen.

Ein hervorragender Fortschritt in den Untersuchungen der schleimsezernierenden Elemente datiert seit der Einführung spezifischer Schleimfärbemittel wie des Thionins und anderer Teerfarben durch Hoyer, des Mucikarmins durch Mayer.

Gestützt auf seine Beobachtungen stellt Hoyer sogar eine Hypothese von der Zusammensetzung des in den Sekretzellen sich befindenden Schleimes auf: reines Mucin ist nach Hoyer kein einheitlicher Körper, sondern eine Kombination zweier, innig verbundenen Substanzen, einer gallertartigen und einer quellenden, von denen quantitativ die erste stark überwiegt. Die in geringerer Quantität vertretene Substanz bildet chemische Verbindungen mit basischen Färbemitteln (spielt also vielleicht die Rolle einer Säure) und dient infolgedessen zur Feststellung der Gegenwart des Schleimes. Nach Mayer soll Mucikarmin nur Mucin färben.

Untersuchungen über die Entwicklung der Schleimzelle befinden sich einzig und allein in den Arbeiten von Chievitz und Falcone. Chievitz bemerkte das erste Auftreten von Schleimzellen bei einem 16-wöchentlichen, menschlichen Embryo. In der Drüsenmasse sah er Partien von lumenhaltigen Schläuchen, während andere noch kompakte Drüsenalveolen ohne Lumen, ohne Ausführungsgänge bildeten. In den letzteren Partien hatten die Zellen ein ursprüngliches, embryonales Aussehen; sie waren dunkel, von granulösem Protoplasma erfüllt, mit einem ovalen Kern. Die Schleimzellen traten dagegen nur in den lumenhaltigen Drüsenpartien auf. Chievitz beschreibt letztere als helle, kelchförmige, nicht granulöse Gebilde. Sie sind wie von einer Masse aufgebläht und besitzen einen zur Basis gedrängten Kern. In den Ausführungsgängen bemerkte er helle Niederschläge, denjenigen ähnlich, welchen wir in reifen Drüsen begegnen. Nach Chievitz spricht dies dafür, daß schon früh nach dem Erscheinen der Schleimzellen der Sekretionsprozeß einsetzt. In der Sublingualdrüse einer reifen Maus bemerkte er schon lauter Schleimzellen. Auf mit Eosin gefärbten Präparaten begegnete er vielen Zellen, die an der Basis dunkelrot gefärbt waren und gegen das Lumen hin immer heller wurden. In dem hellen Zellteile bildet das Protoplasma ein rosagefärbtes Netz, in dessen Maschen sich Mucin befindet. Aus verschiedenen

Zellbildern schließt Chievitz, daß die Schleimsekretion beim Embryo an der freien Zelloberfläche beginnt. Chievitz' Forschungen über die Entwicklung der Schleimzellen werden von Falcone ergänzt, welcher in der Entwicklung der Schleimdrüsen zwei Perioden unterscheidet: In der ersten kommt es durch Teilung der ursprünglichen Epithelelemente zur Bildung der Drüsenbestandteile, in der zweiten erleiden die Drüsenepithelien alle gleichzeitig wesentliche Strukturänderungen, indem sie im histologischen Aussehen den reifen Drüsenepithelien ähnlich werden. Das Erscheinen der hellen Schleimzone schreitet nach Falcone in der Zelle nicht von ihrer freien Oberfläche nach der Basis zu (Chievitz), sondern beginnt in der Kerngegend und breitet sich zentrifugal aus. In dieser hellen, ungefärbten Masse bemerkte er das Auftreten des von Müller, Mislawsky und Smirnow beschriebenen Netzes. Die Körnchen erscheinen erst in der reifen Drüse. Wie wir also sehen, lösen auch die Untersuchungen von Chievitz und Falcone nicht die Frage der Entwicklung der Schleimzelle. Um diese Frage zu beantworten, sollte man, meiner Ansicht nach, genauer den Sekretionsprozeß sowohl in vivo wie auch an fixierten und mit den neuen Färbemitteln behandelten Präparaten untersuchen.

Material und Untersuchungsmethoden.

Ich wählte zur Untersuchung die Submaxillardrüse der Schweine und die s. g. Retrolingualdrüse (Ranvier) der Mäuse-Embryonen, sowie die Becherzellen des Darmepithels. Die Submaxillardrüse der Schweine-Embryonen untersuchte ich in frischem Zustande in humor aquaeus oder mit Hinzugabe anderer Reagenzien, sodann an Gefrierschnitten, ferner an fixierten Präparaten. Die Retrolingualdrüse und die Becherzellen des Darmepithels ausschließlich an fixierten Präparaten.

Den Ausführungen Langley's und E. Müller's gegenüber muß ich hier bemerken, daß durch Einfrieren die Protoplasmastruktur nicht verändert wird, wie es der Vergleich frischer Präparate mit Gefrierschnitten zeigt.

Zur Fixierung benützte ich: 1) zwei Teile gesättigte Sublimatlösung in physiologischer Kochsalzlösung auf einen Teil 3% Salpetersäure; 2) 95 cm³ einer ähnlichen Sublimatlösung + 5 cm³ Eisessigsäure und 3) Carnoy's Flüssigkeit, bestehend aus:

Alkohol absolutus	6 Teile
Chloroform	3 „
Eisessig	1 Teil.

Obwohl alle diese Flüssigkeiten die Präparate sehr gut fixieren, muß ich doch E. Müller beistimmen, daß zur Darstellung der Granula sich am besten die Mischung von Sublimat mit Eisessig eignet.

Die fixierten Präparate führte ich dann durch Alkohole von 30%, 50%, 70%, 90%, 96%, zweimal durch absoluten Alkohol, dann durch ein Gemisch von absolutem Alkohol und Chloroform, dann zweimal durch reines Chloroform durch, dann kamen die Präparate in ein Gemisch von Chloroform und 48° Paraffin, in reines 48° Paraffin, nachher in 52° Paraffin, in welchem sie nach zweimaligem Wechsel eingebettet wurden. Die Präparate zerlegte ich in Serien von 3—5 μ dicken Schnitten und färbte sie nach der Eisenhämatoxylin-Methode von Heidenhain, sodann mit Mucikarmin, Thionin, Toluidinblau und Mucihämatein. Außer der Eisenhämatoxylin-Methode benützte ich hauptsächlich Mayer's Mucikarmin (nach seiner Vorschrift dargestellt) welches sich meiner Ansicht nach am besten zum mikrochemischen ¹⁾ Nachweis des Mucins eignet.

Die Submaxillardrüse des Schweines.

Ich habe die Unterkieferdrüsen verschieden großer Schweineembryonen (von 7, 9, 14, 19, 27 und 30 cm Länge) untersucht. In frühen Stadien (Embryolänge von 7 cm) sind die Drüsenschläuche nur spärlich, es überwiegt lockeres, intraalveoläres Bindegewebe. Die Drüsenzellen bieten auf frischen Schnitten ein gleichmäßiges Bild. Alle Zellen haben auf Durchschnitten die Form eines mehr oder weniger regelmäßigen Viereckes. Im Innern dieser Zellen befindet sich um den ovalen Kern herum ein gleichmäßig feines, dunkelkörniges Protoplasma. Auf Schnitten der Submaxillardrüse eines 3 cm langen Embryos (Fig. 1) finden wir neben vielen Zellen von dieser Gestalt auch andere von bereits verändertem Aussehen. Sie sind becherförmig und haben einen abgeplatteten, gegen die Zellbasis gedrängten Kern. Das Innere der Zellen füllen ziemlich

¹⁾ In vorliegender Arbeit beschäftigte ich mich weder mit den Untersuchungen über den Chemismus des Mucins, noch über den des Schleims überhaupt.

große, matte Körner aus¹⁾. Sie liegen in den Maschen eines deutlichen Protoplasmanetzes, das aus stark lichtbrechenden Fäden besteht. Bei älteren Embryonen (18, 20, 24 cm Länge) vermehren sich die Körner, werden immer zahlreicher aber zugleich immer kleiner. Diese Veränderungen finden sich zunächst in den dem Lumen zugekehrten Teilen der Alveolen erst in viel späteren Stadien; bei Embryonen von 19 cm Länge treten stark lichtbrechende Körner auch in den basalen Zellteilen auf. In diesen Zellen, die gewöhnlich in größerer Zahl zusammenliegen, sieht man erhaltene, normal aussehende Kernkomplexe, es unterliegt also keinem Zweifel, daß sie Gianuzzi'sche Halbmonde bilden (Fig. 2 bei *a*). In diesem Stadium ist das von einer großen Menge kleiner Körner aufgeblähte Protoplasmanetz der Schleimzellen viel dichter, seine Fäden sind viel dünner, feiner, weshalb es nicht so deutlich glänzt, wie in den Zellen der Submaxillardrüse 14 cm langer Embryonen. In späteren Stadien (Embryolänge 28 und 30 cm; Fig. 3 und 4) sehen wir noch viel zahlreichere, jedoch noch viel kleinere Körner. Sie füllen fast ständig die ganze Zelle aus; den Kern sieht man in der Form einer dünnen Platte an der Zellbasis liegen (Fig. 3). Sehr deutlich sieht man dagegen stark lichtbrechende Körner in den Zellen der Gianuzzi'schen Halbmonde, die zuweilen kranzartig die Schleimzellen umgeben (Fig. 4 bei *a*).

Auf fixierten Präparaten besitzen die Zellen des frühesten Stadiums, in welchem man Mucin nachweisen kann, (Embryolänge 7 cm) sowohl auf den mit der Heidenhain'schen Methode, wie auch mit Hämatoxylin und Eosin gefärbten Schnitten ein dichtes, kompaktes, feine Körner aufweisendes Protoplasma. Diese Zellen haben die Gestalt eines mehr oder weniger regelmäßigen, abgeschnittenen Kegels. Der Kern ist verschieden groß, von rundlicher oder ovaler Gestalt, mit einem deutlichen Chromatingerüst, oder mit drei sich

¹⁾ Wir nennen die kleinen Gebilde in den Schleimzellen: Körnchen, Granula, wie es bereits viele Autoren getan haben. Man soll sie jedoch nicht für Körner von harter Konsistenz halten. Es sind vielmehr Tropfen, wie es scheint, von halbflüssiger Konsistenz; sie besitzen eine andere chemische Zusammensetzung als das übrige Protoplasma und bilden eine Art von Emulsion. Daß die Schleimzellen mit einer emulsionähnlichen Masse erfüllt sind, beweist auch das Aussehen einer frischen Drüse. Durch die durchsichtige, gallertähnliche Bindesubstanz der Drüse sieht man die milchige Farbe der Drüsenschläuche, die von Schleimzellen gebildet werden.

stark färbenden Nukleolen. Der Kern nimmt die untere basale Zellhälfte ein. Die mit Mucikarmin und Hämatoxylin gefärbten Schnitte zeigen in diesem Stadium im Innern der Zelle ein blaues, aus ziemlich dichten, kleinen Maschen zusammengesetztes Netz, in denen sich die oben beschriebenen Körnchen befinden. In diesem Stadium finden wir auch zum erstenmal — wenn auch in geringer Menge — Zellen, deren Protoplasma sich mit Mucikarmin färbt. Solche zwei Zellen sehen wir in Fig. 5. Sie ist fast ganz der oben beschriebenen ähnlich und nur ihre dem Drüsenlumen zugekehrte Wand weist einen kleinen, mit Mucikarmin rosa gefärbten Saum auf. Die rosa gefärbte Partie bildet ebenfalls ein Netz, welches aber aus viel dickeren Bälkchen besteht. In Maschen des Netzes — eigentlich eines Schaumwerkes — finden wir ungefärbte Körner.

Auf Fig. 6 nimmt das rosagefärbte Netz einen viel größeren Zellteil ein; die rote Färbung ist in dem dem Drüsenlumen zugekehrten Zellteil intensiver, dann verblaßt sie, weiter gegen den Kern hin zeigt das Protoplasmanetz blaue Färbung. Der Kern weist anfangs keine Formveränderungen auf. Seine dem Drüsenlumen zugekehrte Wand zeigt aber eine unbedeutende Abflachung (Fig. 7), sobald die Zelle mehr von dem rotgefärbten Schaumwerk eingenommen wird. Was die Gestalt der Zelle anbelangt, so unterliegt diese noch keiner Veränderung. Erst im nächsten Stadium (Fig. 8) buchten sich die seitlichen Zellwände aus und die ganze Zelle nimmt eine Becherform an, gleichzeitig wird der Kern durch die im Innern der Zelle sich befindende Masse abgedrängt und liegt deutlich abgeflacht an der Zellbasis. Fig. 9 und 10 zeigen zwei weitere Stadien, in denen sowohl die Menge des in der Zelle aufgespeicherten, mit Mucikarmin färbbaren Mucins größer, als auch die Körner zwar kleiner aber zahlreicher sind. Dies stimmt vollkommen mit den Resultaten überein, die wir bei den Untersuchungen frischer, ungefärbter Gefrierschnitte dieser Drüse bekommen haben. In Fig. 9 ist der Kern etwas abgeflacht, was in Fig. 10 noch deutlicher hervortritt. In einer der Zellen der Fig. 10 sieht man die dem Drüsenlumen zugewandte Zellwand unregelmäßig. Aus dieser Wand ragen ins Lumen rotgefärbte Ausläufer hinein; die Zelle beginnt ihr Sekret in das Drüsenlumen auszuschcheiden. Im Momente der Ausscheidung des Schleims vermennt sich die granuläre Substanz mit der intergranulären zu einer gemeinsamen, mehr oder weniger ein-

heitlichen Masse. Wir müssen hier die Bilder, die wir an frischen Zellen in Gefrierschnitten gesehen haben, mit den Bildern fixierter und gefärbter Präparate vergleichen. Vor allem fällt uns die Übereinstimmung beider Bilder betreffs der Körnchenstruktur der Zelle auf. Außerdem sehen wir sowohl an frischen, als auch an fixierten Präparaten, daß die Körnchen in späteren Stadien der Schleimentwicklung immer zahlreicher, aber auch immer kleiner werden. Wenn auch dieser Umstand deutlich dafür zu sprechen scheint, daß die farblosen Körner an gefärbten Präparaten den an fixierten Präparaten gesehenen Körnchen entsprechen, so wollen wir dennoch diese Folgerung nicht als entscheidend betrachten. Denn es könnten aus diesen Körnern gewisse Substanzen, die früher einen Teil der Körner gebildet hatten, sich dem protoplasmatischen, die Körner umgebenden Netzwerk anlegen. Auf fixierten und mit Mucikarmin gefärbten Präparaten ist das intergranuläre Protoplasma deutlich gefärbt, während die Körner ungefärbt bleiben. Da, wie wir aus P. Mayer's Untersuchungen wissen, Mucikarmin mit Mucin eine charakteristische Färbung gibt, indem es gewissermaßen ein für diese Substanz mikrochemisches Reagens bildet — könnten wir aus den erhaltenen Bildern folgern, daß das Mucin, dieser am meisten charakteristische Mucinbestandteil, im intergranulären Zellprotoplasma entsteht; wenngleich wir nicht ausschließen können, daß das Mucin aus den Körnern durch Wirkung der Fixierungsmittel ausgefällt, sich auf den Bälkchen des protoplasmatischen Netzes niedergeschlagen hat.

Die Frage also, ob das Mucin in den Körnern oder im intergranulären Protoplasma entsteht, läßt sich nicht entscheidend beantworten.

Die Retrolingualdrüse der Maus.

Ich untersuchte die Drüsen verschieden alter Mäuseembryonen (7, 10, 14, 16, 20, 22 und 24 mm Länge). Auf quergetroffenen Alveolen der Retrolingualdrüse eines 7 cm langen Mäuseembryos sehen wir Zellen von verschiedener Größe; ihre dem Drüsenlumen zugekehrte Wand ist immer kleiner als die Zellbasis. Die Zellen sind deutlich voneinander abgegrenzt. Auf Präparaten aus Mucikarmin sehen wir Zellen von der oben bei dem Schwein für die frühesten Stadien beschriebenen Gestalt. Der Kern mit deutlichem Chromatingerüst, entweder mit einem, oder häufiger zwei, oder sel-

tener mit drei Kernkörperchen, besitzt gewöhnlich eine rundliche Form. Ihr Protoplasma stellt auf dem Durchschnitte ein ziemlich grobmaschiges Netz dar. Dieses besteht hier, ähnlich wie dort, nicht nur aus feinen Fäden, sondern auch aus Körnchen. Es färbt sich in Delafield'schem Hämatoxylin blau, in Eosin oder Bordeaux rosa, nimmt aber auch bei Behandlung mit Mucikarmin die rote, charakteristische Farbe nicht an. Auf Fig. 11 sehen wir ein etwas späteres Entwicklungsstadium. Die Zelle ist im ganzen der eben beschriebenen ähnlich, aber Mucikarmin färbt ihren dem Drüsenlumen zugewendeten Saum rosa. In späteren Stadien verändert weder die Zelle ihre Gestalt noch der Kern seine Struktur; die rotgefärbte Masse nimmt nur einen größeren Zellabschnitt ein. Sie stellt ein ziemlich grobwandiges Schaumwerk dar, in dessen Maschen mit Mucikarmin sich nicht färbende Körner eingeschlossen sind. (Fig. 12 und 13).

In diesen Maschen verlaufen überdies noch feine, dünne, rotgefärbte Fädchen. (Auf Schnitten, die mit der Eisen-Hämatoxylin-Methode gefärbt waren, sieht man diese feinen Fädchen nicht). Der Übergang von der roten zu der blauen Farbe ist hier ebenfalls ganz allmählich. Die Kernform ändert sich erst, wenn die mit Mucikarmin rotgefärbte Masse in die Nähe des Kernes rückt (Fig. 14). Seine dem Lumen zugewendete Wand wird abgeflacht. Der hinter dem Kern liegende Zellabschnitt weist noch in diesem Stadium ein blaues Netz auf, welches aber schon im nächsten Stadium (Fig. 15) verschwindet. Die ganze Zelle ist hier breiter, der Kern ist abgeflacht, etwas dunkler gefärbt, das Zellinnere zeigt eine kräftig rote Färbung. Wenn wir jetzt einen Schnitt von einem späteren Stadium betrachten (Embryolänge 22 mm), so weist er im ganzen eine deutlich rote Färbung auf. (Fig. 16). Die Drüsenzellen sind in diesem Stadium zweimal breiter als die am Anfang beschriebenen, aber auch hier bemerken wir, daß der basale Zellteil breiter ist als die dem Lumen zugewendete Wand. Die Zellgrenzen sind nicht mehr so deutlich wie früher und man hat den Eindruck, als wäre die ganze Zelle durch eine Masse, die sich in ihrem Innern angesammelt hat, aufgebläht. Der Kern ist abgeplattet, auf dem Durchschnitte liegt er in Halbmondform gegen die Zellbasis gedrängt. Er färbt sich dunkler, das Chromatingerüst tritt undeutlich hervor, und auch die Nukleolen sind nicht immer wahrnehmbar. Manchmal ballt sich das Chromatin zu kleinen Klümpchen zusammen, die ei-

nem Nukleolus ähnlich sehen. Über dem Kern und an dessen Seiten verbreitert sich die kräftig rote, schaumartige Masse. Das Bild hat ein verschiedenes Aussehen auf den mit Mucikarmin und den mit der Heidenhain'schen Methode gefärbten Präparaten. Auf Eisen-Hämatoxylin-Präparaten sehen wir ein sehr dünnwandiges, aus meistens großen Maschen bestehendes Schaumwerk, auf den mit Mucikarmin gefärbten Schnitten dagegen die ungleichmäßig viel dickeren Wände viel deutlicher hervortreten.

Die Becherzellen des Darmepithels der Maus.

M. Heidenhain beobachtete die Schleimentwicklung in den Magenepithelzellen von *Triton taeniatum*. Auf Präparaten sah er, daß der Schleim zuerst zwischen den Fädchen des Basalsaumes auftritt und daß dessen Metamorphose später in dem unter dem Basalsaum liegenden Abschnitte des Zellprotoplasmas beginnt. Dieser Zellabschnitt wird heller, man sieht darin ziemlich dicke, dunkel gefärbte, mit den Fädchen des Basalsaumes sich verbindende Streifen. Mit der Zunahme der Schleimmenge verlängern sich die Streifen und ihr Zusammenhang mit den Basalsaumfäden wird unsichtbar. Nachher verschwinden auch die Fäden des Basalsaumes selbst, einige von ihnen erhalten sich nur an den Zellrändern. Die freie Zelloberfläche ragt dann in Form eines Schleimpfropfes in das Lumen des Magens hinein.

Auf fixierten Präparaten der Darmepithelien der Mäuseembryonen (bis 15 mm Länge) sieht man zylindrische Epithelzellen mit einem deutlichen Basalsaum. Das Protoplasma dieser Zellen stellt sowohl auf den mit Delafield'schem Hämatoxylin und nachher mit Mayers Mucikarmin, als auch auf den mit Eisen-Hämatoxylin gefärbten Präparaten ein blasses, fein maschiges, aus dünnen Fäden bestehendes Netz dar. Außerdem sieht man in der ganzen Zelle eine ziemlich große Menge kleinster Körnchen, die dem Netze anliegen und sich deutlich mit protoplasmatischen Farbstoffen tingieren. Diese Zellen färben sich mit Mucikarmin überhaupt nicht. In späteren Stadien (Embryolänge 18, 22 mm) besitzt die Mehrzahl der Zellen denselben Bautypus, andere beginnen dagegen charakteristische Veränderungen aufzuweisen, welche zur Schleimmetamorphose führen.

Auf Fig. 17 sehen wir den ersten Beginn der Schleimbildung. Die Zelle selbst ist, was die Form anbelangt, den oben beschrie-

benen Zellen ganz ähnlich, nur der dem Darmlumen zugewandte Teil zeigt rote Mucikarminfärbung. Der Basalsaum unterliegt zuerst der Schleimmetamorphose, im Prinzip ganz ähnlich, wie es M. Heidenhain für die Schleimzellen des Magenepithels von Triton beschrieben hat. In den Einzelheiten sehen wir aber deutliche Unterschiede. Der Basalsaum unterliegt in den Epithelzellen des Mäusedarms keiner so starken Dehnung durch Schleim, wie man es in den Magenellen von Triton findet, und man sieht nicht einen Schleimpfropf in das Drüsenlumen hineinragen. Bei der Maus geht die Schleimbildung auch in dem oberen Teile der Epithelzelle rasch vor sich. Das unter dem Basalsaum liegende Zellprotoplasma weist auf Mucikarmin-Präparaten eine deutliche dunkelrosa Färbung auf, während der übrige Zellteil ein blaues, aus dünnen Fädchen bestehendes Netz enthält.

In den nächsten Stadien (Fig. 18, 19) nimmt die rote Färbung des Protoplasmanetzes bereits einen größeren Teil der Zelle ein. Ein weiteres Stadium sehen wir auf Fig. 20. Das mit Mucikarmin gefärbte Netz ist tiefer in die Zelle, bis nahe an den Kern, vorge drungen und dieser weist auf der dem Darmlumen zugekehrten Wand eine leichte Abflachung auf. Der Basalsaum verliert seine scharfen Konturen und fließt mit dem übrigen, schleimig veränderten Zellplasma zusammen. Der hinter dem Kerne an der Zellbasis liegende Zellabschnitt färbt sich noch bläulich. Dieser Abschnitt verringert sich deutlich im nächsten Stadium (Fig. 21). Infolge der Vermehrung der der Schleimmetamorphose anheimfallenden Protoplas m a s s e zeigt der Kern nicht nur eine Abflachung, sondern rückt auch der Zellbasis immer näher. Die Zelle nimmt mehr die Form einer typischen Becherzelle an. In diesem Stadium sehen wir noch in dem hinter dem Kern liegenden Zellabschnitt ein Netz, welches sich mit Mucikarmin nicht färbt. Fig. 22 stellt ein noch späteres Stadium vor. Die dem Drüsenlumen zugewendete Kernwand ist leicht konkav, der hinter dem Kern liegende Zellabschnitt färbt sich fein rosa. Im letzten Stadium ist die Zelle noch mehr ausgedehnt. Von der der Schleimmetamorphose anheimgefallenen, rotgefärbten Protoplas m a s s e ganz erfüllt, weist sie jetzt einen halbmondförmig abgeflachten, gegen die Basis gedrängten Kern auf (Fig. 23). Sodann beginnt die Zelle ihr Sekret ins Darmlumen zu ergießen (Fig. 24).

Zentrosomen und Karyokinese in den Schleimzellen.

Die karyokinetische Teilung schleimgefüllter Zellen ist nur von Bizzozero und Vassale beschrieben worden. Sie beobachteten ziemlich häufige Karyokinesen in den Zellen der Submaxillardrüse der Katzenembryonen. Aber weder die zwei genannten Forscher, noch Chievitz, welcher ebenfalls über karyokinetische Zellteilung handelt, beschreiben die Zentrosomen während der Teilung der Schleimdrüsen. Diese wurden erst in ruhenden Schleimzellen von Zimmermann bemerkt. In diesen Zellen tritt deutlich ein Kranz (in Wirklichkeit eine Kugelschale) hervor, welcher aus radiären Streifen und dunkler sich färbenden gröberen Punkten zusammengesetzt ist. Er bildet also eine Art von Zentrosphäre. Manchmal sieht man, wie aus diesen Streifen kommende Strahlen sich in dem Protoplasma gertist verlieren. Ein andermal konnte Zimmermann beobachten, wie einige Radian in die Mitte des Kranzes hineindringen. In diesen Fällen fand er dort einen oder zwei schwarze Pünktchen, die er als Zentrosomen betrachtet. Etwas verschieden verhalten sich nach Zimmermann die Zentrosomen, in den Becherzellen des Darmepithels. In der Mitte der Zelle, in der aufgespeicherten Schleimmasse sieht man meistens ein Zentrosoma, das zuweilen der Basis ein wenig genähert ist. Rings herum erstreckt sich ein helles Feld, das vom übrigen Zellprotoplasma durch einen aus feinen Pünktchen bestehenden Ring geschieden ist (Mikrosomenstratum). In seltenen Fällen konnte Zimmermann in diesen Zellen zwei nebeneinander liegende Zentrosomen (Diplosoma) beobachten. Daraus, daß das Mikrozentrum sich in der Zelle inmitten der Schleimmasse befindet, schließt Zimmermann, daß dieser Zellteil von dieser Masse nicht ausschließlich eingenommen wird, sondern daß sich dort vielmehr auch ein feines protoplasmatisches Netz befindet.

In den Becherzellen des Darmepithels der Mäuseembryonen sah ich die von Zimmermann beschriebenen Diplosomen. Ich sah ebenfalls die von ihm beobachteten Zentrosphären, in den sich nicht teilenden, schleimgefüllten Drüsenzellen (in der Submaxillardrüse des Schweines und der Retrolingualdrüse der Maus. Auf den mit Mucikarmin und Delafield'schem Hämatoxylin gefärbten Schnitten der Submaxillardrüse eines Schweineembryos bemerkte ich sehr viele schleimgefüllte Zellen in verschiedenen Stadien der mitotischen Zellteilung. Diese Beobachtung interessierte mich umsomehr, als — wie Meves sagt — „a priori schon diese Frage

mehrmals dahin entschieden wurde, daß während der Mitose die spezifischen, physiologischen Zellfunktionen — in unserem Falle die Sekretion — eingestellt werden“. Die einzigen, diesen Satz positiv beweisenden Untersuchungen sind eben die Beobachtungen des genannten Forschers. Er untersuchte den Sekretionsvorgang in den Nierenzellen der Salamanderlarve und kam zu der Ansicht, daß das Eintreten des Kernes einer Drüsenzelle in den karyokinetischen Prozeß einen hemmenden Einfluß auf den Sekretionsvorgang ausübe. Meine Beobachtung erschien mir desto beachtenswerter, als man einen abgeplatteten, gegen die Basis gedrängten Kern einer Schleimzelle vielerseits für einen der regressiven Metamorphose anheimfallenden Kern hielt. (Paulsen, Hermann Anat. Anz. 3). Auf Fig. 25, welche das Bild eines mit der Heidenhain'schen Methode gefärbten Drüsenschnittes wiedergibt, sehen wir zwei Zellen. Beide sind vollkommen mit einer Schleimmasse gefüllt. Die Kerne befinden sich an der Zellbasis und stellen auf dem Durchschnitte eine Halbmondform dar. Das Chromatingerüst bildet eine gekörnte, ziemlich feste Masse. Auf diesem Stadium können wir weder eine genauere Kernstruktur noch Nukleolen beobachten. Sogar auf den ersten Blick bemerkt man einen Unterschied zwischen den beiden auf Fig. 24 gezeichneten Kernen. Der eine, um die Hälfte mehr abgeflacht, liegt wie eine flache Platte an der Zellbasis, so daß wir ihn der freien Zelloberfläche näher liegen sehen. Das Chromatingerüst besteht dann aus deutlichen Körnern und Fäden. Nachher ballt sich das Chromatin zu gröberen Schlingen zusammen, während die Zellmembran zu verschwinden beginnt. Fig. 26.

Auf diesem Stadium konnte ich zum erstenmale die von Zimmermann beschriebene Zentrosphäre beobachten. Wir sehen sie auf Fig. 26. In der Nähe des Kernes tritt deutlich ein Kranz (in Wirklichkeit eine Kugelschale) hervor, welcher aus radiären Streifen und dunkler sich färbenden, gröberen Körnern zusammengesetzt ist. Einige davon dringen in das Innere der Zentrosphäre ein und fließen zu einem Punkte zusammen. Zentrifugal verlieren sich diese Radien im Protoplasmagerüst. Das Chromatin besteht aus einem ziemlich dicken Faden, der einen losen Knäuel bildet. Von nun an kann man die Zentrosomen und die Strahlung während des ganzen karyokinetischen Prozesses verfolgen.

Die anfangs dicht nebeneinander liegenden Zentrosomen stellen sich nachher in einer zur Zellachse senkrechten Ebene (Fig. 27)

und führen gleichzeitig die Chromatinschleifen ins Stadium des Muttersterns über. In diesem Stadium sehen wir im Protoplasma zwei scharf sich von ihrer Umgebung abhebende, mit der Basis gegen die Chromosomen gewendete, protoplasmatische Strahlenkegel, deren Strahlen nach den peripheren Zellteilen gerichtet sind, gegen die Zentrosomen zu zusammenlaufen. Man sieht auch deutlich zentripetale (zentrierte) Anordnung der im Zellprotoplasma zwischen den Körnern liegenden Schaumwerkwändchen. Aus dem Stadium des Muttersterns geht die Zelle ins Stadium der Metakinese (Fig. 28) über; die geteilten Chromosomen entfernen sich voneinander, um sich den Zentrosomen zu nähern. Sobald sich die Chromosomen voneinander entfernt haben, erscheint zwischen ihnen das Zellprotoplasma, welches hier eine Art Schaumwerk, ähnlich wie in den übrigen Zellteilen, darstellt. In diesem Stadium sieht man eine ungefähr im Zelläquator einschneidende Furche. Gleichzeitig macht sich in der äquatorialen Zellebene eine eigentümliche Anordnung ungefärbter, im Protoplasma liegender Körner bemerkbar, die dazu führt, daß die an dieser Stelle ein wenig dickeren, farbigen Wändchen eine Art von äquatorialer Platte zu bilden beginnen (Fig. 29). An diese Platten stoßen von beiden Seiten senkrecht zwischen den Körnern verlaufende Wändchenreihen, die die Zentralspindel bilden. Nach der Einschnürung der Furche sieht man oft an der Stelle der endgültigen Verbindung beider Tochterzellen den Zwischenkörper, von welchem aus in beiden Richtungen schwache Zentralspindelstrahlen ausgehen (Fig. 29—32). Auf Fig. 30, 31 und 32 sehen wir das Stadium der Tochterknäuel. Sowohl auf Fig. 31, wie auch auf Fig. 32 sehen wir in einer Zelle zwei deutliche, mit einer Zentrodese vereinigte Zentrosomen. Man sieht also, daß sich das Zentrosoma dieses Poles geteilt hat, um eine weitere Mitose vorzubereiten. In allen Stadien des karyokinetischen Prozesses setzt sich das mucinhaltige Zellnetz, in Wirklichkeit ein Schaumwerk, aus Maschen zusammen, die hier viel größer sind als in den sich nicht teilenden Schleimzellen. Dies spricht dafür, daß das Zellprotoplasma vor und während des karyokinetischen Prozesses eine Umwandlung erfahren hat, höchstwahrscheinlich eine gewisse Auflösung, welche die ganze Reihe von Bewegungen der Chromosomen, wie auch der ganzen Figur ermöglichte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Aufquellung der Körner und die damit verbundene gewisse Auflösung des Protoplasmas in dem Kernsaft ihren

Grund haben, welcher sich nach dem Schwinden der Kernmembran in die Zelle ergießt.

Karyokinesen der Schleimzellen finden wir immer in späteren Entwicklungsstadien der Drüse, bei Schweineembryonen von 18 cm Länge aufwärts. Bei der Maus sahen wir sie noch in den ersten zwei Tagen des extrauterinen Lebens; in den Becherzellen der Darmepithelien der Maus fanden wir überhaupt keine Zellteilung. Wie wir sehen, ist also der Kern einer schleimgefüllten Zelle trotz der Veränderungen durchaus kein degenerativer Kern, sondern im Gegenteil ganz normal, wie es die Tatsache beweist, daß er in Mitose übergehen kann. Diesem mitotischen Prozeß des Kernes geht aber immer eine gewisse, im Zellprotoplasma auftretende Veränderung vor aus, die sich durch Größerwerden der protoplasmatischen Körnchen und durch eine gewisse Aufquellung des ganzen Zellkörpers kundgibt. Auf grund der beobachteten Bilder glaube ich annehmen zu dürfen, daß die Zellen in keinem Mitosestadium Schleim abgeben; die Karyokinesen treten also in sekretvollen, jedoch nicht in sekretabgebenden Zellen auf.

Wenn wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammenfassen, so sehen wir, daß die ersten Spuren des Schleims in den Drüsenzellen viel früher (bei Schweineembryonen von 7 cm Länge, bei Mäuseembryonen von 14 mm Länge) auftreten, als es andere Autoren (Chievitz, Falcone) feststellen konnten. Sodann konnten wir, im Gegensatze zu Chievitz, welcher in jungen Schleimzellen gar keine Granulationen beobachtet hatte, und zu Falcone, welcher die Schaumwerkstruktur (Netzwerkstruktur, wie er sie nennt) erst in viel späteren Entwicklungsstadien der Schleimzellen feststellte — schon in den frühesten Stadien der Entwicklung der Schleimzelle die Körnchenstruktur nachweisen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Chievitz und im Gegensatze zu denen Falcones treten die ersten Spuren der Umwandlung des Protoplasmas in Schleim auf der freien Zelloberfläche auf und dringen von da aus ins Innere der Zelle gegen den Kern zu vor. Wie es sich also schon aus den Untersuchungen von Solger, Noll, Biedermann u. A. ergibt, treten von den frühesten Entwicklungsstadien an in den Schleimzellen Granulationen auf. In dem von uns untersuchten Material ändern sich die Körner, was ihr allgemeines Aussehen

anbetrifft, durch die ganze Entwicklungszeit, bis zur Epoche der Abgabe des Sekretes, nicht; sie ändern bloß ihre Größe, indem sie allmählich immer kleiner, aber dafür immer zahlreicher werden, was wir im Gegensatz zu Müller und Held feststellen möchten, von denen die kleinen, stark lichtbrechenden Körner als Vorstadien großer, schwach lichtbrechender Körner betrachtet werden. Was die Bedeutung der eigentlichen Körner anbetrifft, so ist es schwer zu entscheiden, ob das Mucin in den Körnern, oder in der intergranulären Substanz entsteht, denn die Bilder fixierter Zellen geben uns keine absolute Gewißheit, woher das in der intergranulären Substanz auftretende, in gefärbten Zellen beobachtete Mucin stammt. Jedenfalls besteht die endgültige Schleimmasse, welche aus der Zelle entleert wird, sowohl aus der Substanz der Körner als auch aus der intergranulären Substanz. Im Gegensatze zu den Behauptungen Falcones und Nolls konnten wir keinen bedeutenden Unterschied im Aussehen der Körner, welche wir in den in Entwicklung begriffenen Schleimzellen und denjenigen, welche wir in reifen Zellen finden, feststellen. Eine Zelle, die noch überhaupt keinen Schleim zu produzieren begonnen hat, weist einen feinkörnigen Bau ihres Protoplasmas auf. Ob die in solchen Zellen als erste Spuren des Schleimsekretes auftretenden größeren, matten Körner aus den feinen Granulationen entstehen, oder ob sie sich direkt aus dem Protoplasma bilden, ist auf grund mikroskopischer Bilder nicht zu entscheiden.

Der Unterschied zwischen den Schleimzellen und den Zellen der Gianuzzischen Halbmonde tritt während der Entwicklung scharf hervor. Die Körnehen der Gianuzzischen Halbmondzellen sind klein und treten erst in verhältnismäßig späten Entwicklungsstadien auf. Bis dahin behalten die Zellen, die die Bestandteile der Halbmonde bilden, vollständig den Bau der embryonalen Zellen bei. Diese Umstände sprechen, unserer Meinung nach, deutlich für die spezifische Natur der Halbmondzellen und speziell gegen die Deutung dieser Zellen als Schleimzellen mit teilweise abgegebenem Sekret. Man kann aber, unserer Ansicht nach, die Möglichkeit der Umbildung der Halbmondzellen in Schleimzellen, zumal bei starker Reizung, nicht entschieden verneinen.

Schließlich können wir in unseren Untersuchungen das Vorhandensein einer typischen, karyokinetischen Teilung schleimgefüllter Zellen feststellen. Wir konnten alle Mitosestadien beobachten, von dem



Fig 1



Fig 2.

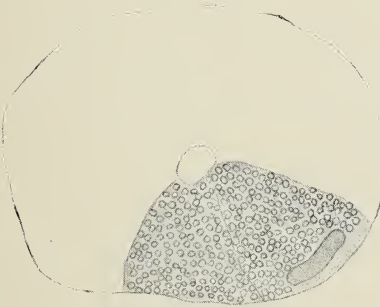


Fig. 3

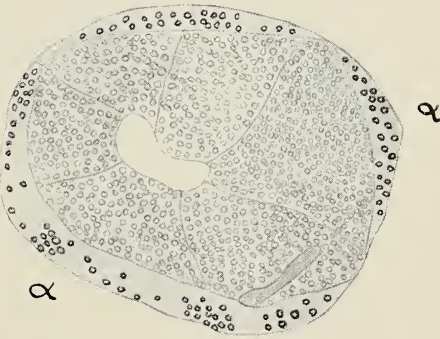
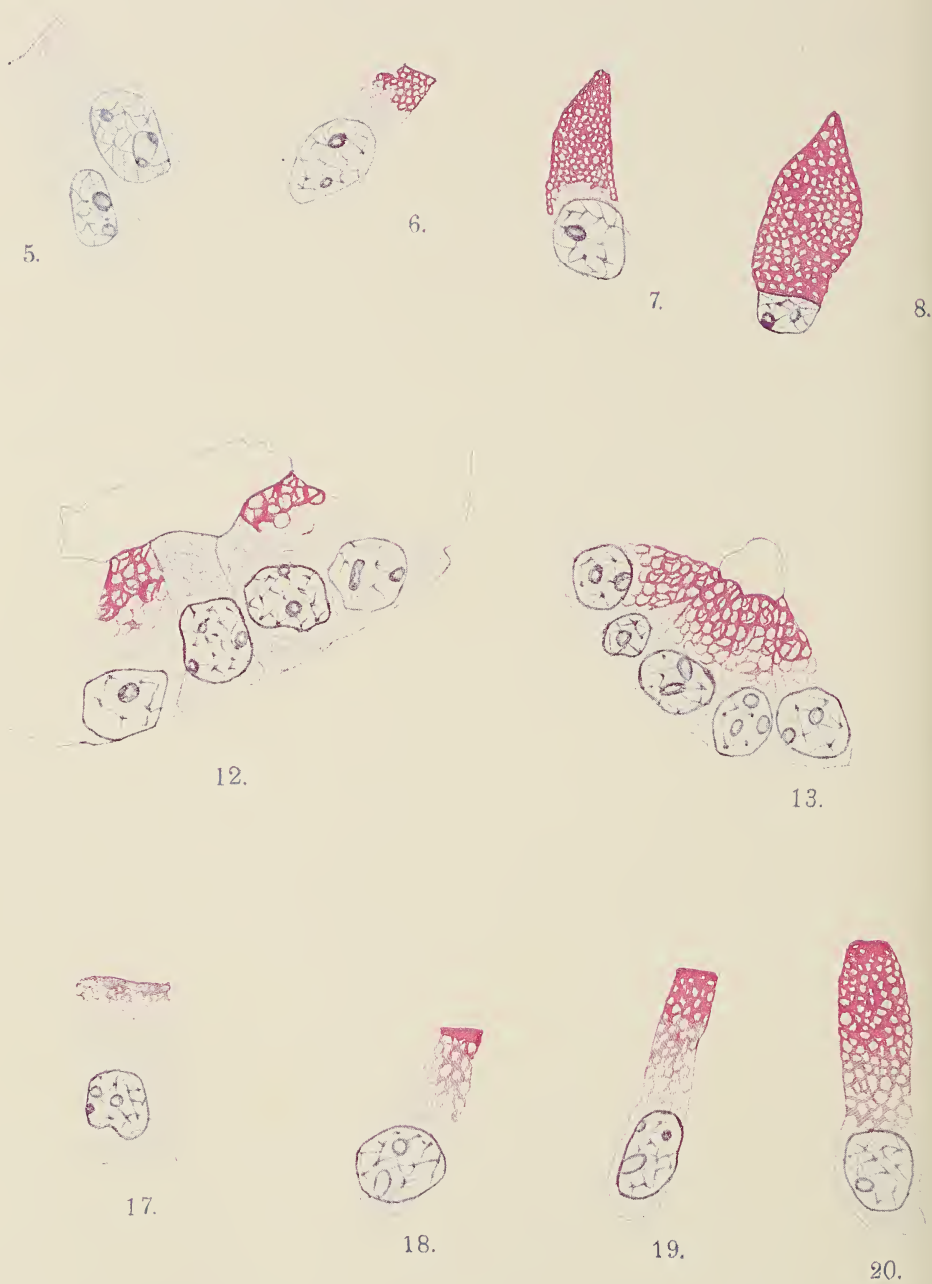
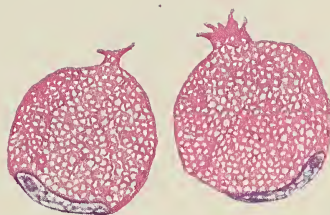


Fig. 4





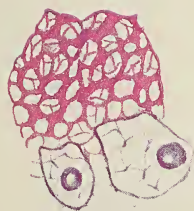
9.



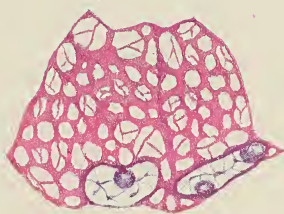
10.



11.



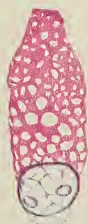
14.



15.



16.



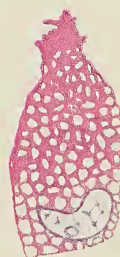
21.



22.



23.



24.

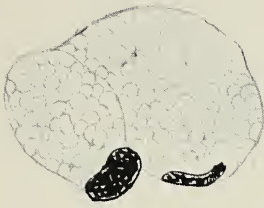


Fig. 25



Fig. 26.



Fig. 27



Fig. 28.

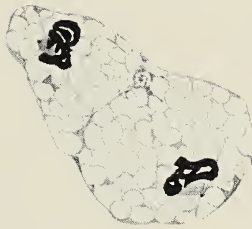


Fig. 29.

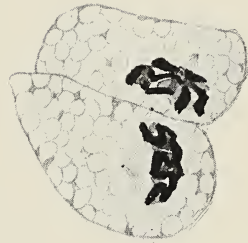


Fig. 30.



Fig. 31.

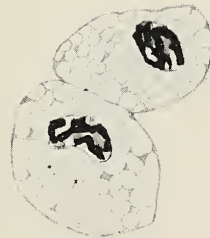


Fig. 32.

Aufquellen des zur Zellbasis gedrängten Kerns, bis zur Teilung in zwei Tochterkerne und zwei Tochterzellen. In sämtlichen Mitosestadien waren typische punktförmige Zentriolen zu sehen, zwischen den sich teilenden und voneinander entfernenden Zentriolen entwickelte sich eine typische Zentralspindel, es bildeten sich deutliche Strahlungen und bei der Durchschnürung des Zellleibes sah man einen deutlichen Zwischenkörper, von dem nach den beiden Tochterzellen zu deutliche Strahlenbündel ausgingen. Die Schleimmassen ordneten sich zwischen den zu den Zentrosomen oder zu den Zwischenkörpern ziehenden Strahlen an. Schon die Tatsache, daß der zur Zellperipherie gedrängte und ganz abgeflachte Kern einer mit Schleim erfüllten Zelle in Mitose übergehen kann, beweist entgegen den Behauptungen Paulsens, Hermanns u. A., daß dieser Kern nicht „einer regressiven Metamorphose anheimfällt“, sondern, daß er noch die volle Lebensfähigkeit besitzt.

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1—4. Durchschnitte der Schläuche der Submaxillardrüse der Schweineembryonen. Gefrierpräparate, Zeiss Mikroskop. Komp. Ok. 8. Apochr. Linse 4 mm.

Fig. 1. Embryolänge: 14 cm.

Fig. 2. „ 19 cm; α) Gianuzzischer Halbmond

Fig. 3. „ 27 „

Fig. 4. „ 30 „ α) „ „

Fig. 5—24. Gefärbt mit Mucikarmin nach Mayer und mit Delafield'schem Hämatoxylin. Zeiss Mikroskop. Komp. Ok. 8. apochr. Imm. 2 mm. Apert. 1, 3. Die Konturen wurden mit dem Abbe'schen Zeichenapparate entworfen.

Fig. 5—10. Durchschnitte der Schläuche der Submaxillardrüse von Schweineembryonen.

Fig. 5. u. 6. Embryolänge 7 cm.

Fig. 7, 8. u. 10. „ 9 cm.

Fig. 9. „ 14 cm.

Fig. 11—16. Durchschnitte der Schläuche der Retrolingualdrüse der Mäuseembryonen.

Fig. 11—14. Embryolänge: 18 mm.

Fig. 15. u. 16. „ 22 mm.

Fig. 17—24. Längsdurchschnitte der Schleimzellen des Darmepithels von Mäuseembryonen.

Fig. 17, 22, 23, 24. Embryolänge 22 mm.

Fig. 18—21. „ 18 mm.

Fig. 25—32. Schleimzellen der Submaxillardrüse von 27 cm langen Schweineembryonen. Färbung nach M. Heidenhain. Konturzeichnung, Linse u. Komp. Ok. wie Fig. 5—24.

30. M. Z. WOYCICKI. Jądra w komórkach wyrostów wieszadelka u *Tropaeolum majus* L. (*Die Kerne in den Zellen der Suspensorfortsätze bei Tropaeolum majus* L.). (*Les noyaux dans les cellules des appendices du suspenseur de la capucine*). Mémoire présenté par M. E. Janczewski m. t.

(Planche XIX).

Ohne auf die zahlreichen Arbeiten näher einzugehen, welche sich mit der Untersuchung der Entwicklung des Embryos und der merkwürdigen Suspensorfortsätze bei *Tropaeolum* beschäftigen, über die es vortreffliche Arbeiten von G. Kaiser¹⁾, Camille Brunotte²⁾ und J. W. Leidicke³⁾ gibt, will ich in dieser meiner Mitteilung auf gewisse Eigentümlichkeiten in Form und Bau der Kerne im Gewebe dieser Fortsätze aufmerksam machen, welche „von Anfang an.... die Aufgabe haben, dem jungen Embryo in seinem ersten Entwicklungsstadium gelöste Kohlehydrate zuzuführen“⁴⁾.

Und obgleich diese Fortsätze in bezug auf Form und Bau nichts irgendwie besonders neues⁵⁾ darbieten, so zeigen sie dennoch gewisse Eigentümlichkeiten, welche, wie mir scheint, in engem Zusammenhange mit ihren eben erwähnten physiologischen Funktionen stehen. Diese Frage interessierte mich persönlich um so lebhafter, als G. Kayser, der zwar die ersten Entwicklungsphasen dieser Fortsätze in seiner Arbeit erwähnt, jedoch deren späteren histologischen Aufbau, ähnlich wie alle anderen oben erwähnten, das gleiche Thema behandelnden Verfasser unbeachtet läßt.

Der dorsale Schenkel, der gerade den Gegenstand meiner Untersuchungen bildet, ist aus prosenchymatischen, keilförmig mit-

¹⁾ Georg Kayser: „Beiträge zur Entwicklungsgeschichte von Samen“, etc. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 25, Jhrg. 1893.

²⁾ Camille Brunotte: „Recherches embryogéniques et anatomiques sur quelques espèces des genres *Impatiens* et *Tropaeolum*“, 1900.

³⁾ „Beiträge zur Embryologie von *Tropaeolum majus*“. Inaugural-Dissertation von Joh. Wilh. Leidicke, Breslau, 1903.

⁴⁾ a. a. O. S. 30.

⁵⁾ Vgl. über die Gestalt der Kerne: Prof. Dr. A. Zimmermann: „Die Morphologie und Physiologie des pflanzlichen Zellkerns“.

„Progressus rei botanicae“: Die Ontogenie der Zelle seit 1875. Ed. Strasburger, S. 91.

einander verbundenen, sehr langen Zellen aufgebaut, welche erst unmittelbar an der Spitze und zwar nur an der des jungen Fortsatzes, sich beträchtlich verjüngen.

Solange der Fortsatz noch jung ist, sind die Endzellen eng zusammengedrückt und bilden eine Spitze; beginnt er aber bereits in die Umhüllung des Fruchtknotens einzudringen, so entfernen sich seine Zellen voneinander, und auf diese Weise vergrößert sich seine Absorptionsfläche (vgl. Fig. 10).

Von besonderem Interesse ist die Topographie der Elemente, aus welchen die Suspensor-Fortsätze in ihrem lebenden Zustande zusammengesetzt sind, weil alle von mir angewendeten Fixative¹⁾ sehr starke Veränderungen in der Gestalt der Zellen hervorriefen. Unter ihrer Einwirkung findet eine starke Zusammenziehung der Zellen statt, ihre dünnen Membranen krümmen sich wellenförmig, wodurch ihre anfänglichen gegenseitigen Beziehungen unkenntlich gemacht werden. Nur der Zellkern allein bleibt resistenter, denn er behält sowohl im lebenden als auch im fixierten Zustande die gleiche Gestalt.

In den kleinen Gipfelzellen erscheint er oval und mitunter — jedoch sehr selten — abgerundet, noch seltener aber nimmt er diejenige Form an, welche für die oben liegenden, alten, großen Zellen am häufigsten ist und als typische Gestalt auftritt. Es ist dies eine der Länge der Zelle nach stark ausgestreckte Form (vgl. Fig. 1 u. 2), oder eine amöboide Gestalt (vgl. Fig. 3. 4, 5 u. 6), welche in beiden Fällen stark an das erinnert, was uns bei den Milchröhren von *Scorzonera hispanica*²⁾, bei der Epidermis von *Hyacinthus orientalis* und *Allium Porrum*, oder bei dem Mesophyll der alten Blätter von *Sempervivum tectorum*³⁾, sowie auch bei gewissen antipodalen Zellen⁴⁾ bekannt ist.

Während aber in den beiden letzten Fällen eine derartige Ge-

¹⁾ Als Fixatoren wurden von mir die Němec'sche Lösung angewendet, ferner 96% Alkohol, Chrom-Osmium-Essigsäure und die Merkel'sche Lösung.

²⁾ Vgl. K. Spisar: „Zur Cytologie der gegliederten Milchröhren“. Sitzgsber. d. k. Böhm. Ges. d. Wiss. II. Klasse. 1906.

³⁾ Vgl. Prof. Dr. A. Zimmermann: „Morphologie und Physiologie des pflanzlichen Zellkerns“.

⁴⁾ Vgl. Huss: „Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Antipoden“, Zurich, 1906; Fig. 124, darstellend die „Kerne degenerierender Antipoden bei *Hypococum procumbens*“.

stalt, sozusagen als ein direktes Anzeichen der Altersdegeneration der Zellen anzusehen ist¹⁾, so ist sie bei den Suspensorfortsätzen bei *Tropaeolum* ganz im Gegenteil ein Beweis von höchst energischer, physiologischer Tätigkeit der Zellen.

In den Elementen der Schenkel, welche, wie bereits oben erwähnt, dazu bestimmt sind, dem Embryo Kohlehydrate zuzuführen, läßt sich die rhythmische, wellenförmige, von Pulsation der Vakuolen begleitete Plasmabewegung sehr genau verfolgen und kann am deutlichsten und stärksten in den Mittelzellen der Fortsätze beobachtet werden, d. h. gerade in denjenigen Zellen, deren Zellkerne eine stark ausgestreckte oder amöbenähnliche Gestalt hat.

Die erstere Form kann bis zu einem gewissen Grade durch die Gestalt der Zellen erklärt werden, denn, wie Zimmermann sagt: „In älteren Zellen, in denen der Plasmakörper meist nur einen dünnen Wandbelag bildet, findet... gewöhnlich eine linsenförmige Abplattung der Kerne statt“; — dagegen muß für die letztere eine befriedigende und für uns verständliche Erklärung im gegebenen Falle lediglich in der energischen Anteilnahme an der Zelltätigkeit der lebenden Zelle gesucht werden.

Plasma und Zellkern bilden ja ein einziges, lebendiges, eng miteinander verbundenes Ganze. Wenn also daher ersteres eine große Flächenausdehnung annimmt, dabei aber auf eine möglichst enge Beziehung zum Zellkern angewiesen ist, so zwingt es entweder diesen Zellkern, eine verlängerte, spindelförmige Gestalt anzunehmen, oder aber es wird dasselbe Ziel durch die von ihm gebildeten, zahlreichen Fortsätze erreicht; denn in beiden Fällen tritt diejenige Vergrößerung der Oberfläche ein, welche nach den Worten Korschelt's²⁾ unentbehrlich ist „für die postulierte Wechselwirkung zwischen Kern und Plasma“.

Um jedoch einen tieferen Einblick in die Gestalt und den Bau dieser Kerne zu gewinnen, fixierte ich die Fortsätze, teils einzeln, teils mit dem Fruchtknoten und mit der Samenanlage zusammen, worauf ich sie in Paraffin in Schnitte von 3—5 μ Dicke zerlegte

¹⁾ Eine derartige Degeneration des Zellkerns wird beschrieben von E. Strumpf in seiner Arbeit unter dem Titel: „Zur Histologie der Kiefer“, Krakau, 1898.

²⁾ „Beiträge zur Morphologie und Physiologie des Zellkerns“; Zool. Jahrb. A. a. O. II, 1, zitiert nach Magnus: „Studien an der endotrophen Mycorrhiza von *Neottia Nidus-avis* L.“. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 35, 1900.

und mit Eisenhämatoxylin oder mit Delafieldschem Hämatoxylin, oder mit Borax-Karmin oder endlich mit Safranin färbte. An diesen so gefärbten Präparaten zeigte es sich nun, daß die Mehrzahl der Zellkerne der Fortsätze in mancher Hinsicht bezüglich ihres inneren Baues an die von Rosenberg ¹⁾ bei *Drosera*, von Magnus ²⁾ bei *Neottia* und von K. Schibata bei *Podocarpus* und *Psilotum* ³⁾ beobachteten Facta erinnern, welche in den sogenannten „Zusammenballungen des Chromatins“ bestehen.

In den jungen Gipfelzellen des Fortsatzes sind die Kerne oval, gleichmäßig, ziemlich intensiv gefärbt, in den meisten Fällen fein granuliert und schließen fast immer nur einen einzigen Nukleolus von bedeutender Größe ein, ähnlich wie es bei *Orchis maculata* ⁴⁾ der Fall ist. In diesem Stadium erinnern sie außerordentlich lebhaft an die Beschreibung und Zeichnung von Molisch („fein granulierte Kerne“) für die Zellkerne von *Lycoris radiata*, *Galanthus nivalis* und *Aloë* ⁵⁾, umsomehr da sie bereits in der dritten Zellstage vom Gipfel ab eine Erscheinung zeigen, welche direkt den Worten des zitierten Autors entspricht: „Höchst auffallend ist, — so spricht er von den Kernen von *Aloë*, — oft ihre Oberfläche; sie erscheinen nämlich ähnlich wie eine Melone gerippt, oder unregelmäßig gefurcht ⁶⁾“. Jedoch bereits in dieser Zone des Fortsatzes treten, allerdings ziemlich selten, Zellkerne von dem in Fig. 3 u. 4 dargestellten Typus auf. Weiter vom Gipfel kann man häufiger diesen Gebilden von solcher Gestalt begegnen und die Sonderbarkeit der Form und der Reichtum der Auswüchse und der Fortsätze der Zellkerne nimmt immer mehr zu. Aber nicht nur ihre äußere Form verändert sich, sondern auch deren Inneres unterliegt tiefgehenden Veränderungen. Die Anzahl der Chromatin-Körner nimmt zu, die gleichmäßige Granulation verschwindet und im Innern des Kernes treten Vakuolen auf, deren Anzahl mitunter sehr

¹⁾ O. Rosenberg: „Physiologisch-cytologische Untersuchung über *Drosera rotundifolia*“; Upsala, 1899. Zitiert nach dem Referat von Grevillus in Nr. 18 vom Jahre 1906 des Botan. Zentralbl.

²⁾ Magnus; a. a. O. S. 246.

³⁾ K. Schibata: „Cytologische Studien über die endotrophen Mycorrhizen“. Jahrb. f. wiss. Bot. 37, 1902.

⁴⁾ Magnus; a. a. O. S. 246.

⁵⁾ Hans Molisch: „Über Zellkerne besonderer Art. Bot. Zeitg., Bd. 57, Jhrg. 1899.

⁶⁾ a. a. O. S. 188.

bedeutend ist (vgl. Fig. 5 u. 7) Dabei zeigt sich eine merkwürdige Eigentümlichkeit. Die Chromatin-Anhäufungen (vel Pseudo-Nucleoli) zeigen sehr oft eine charakteristische Lagerung, welche darin besteht, daß sie in den Auswüchsen des Kernes gelagert sind und zwar derart, daß die größeren von ihnen in großen, die kleineren in kleinen Auswüchsen sitzen (vgl. Fig. 6). Diese Zunahme der Zentren, welche durch alle für das Chromatin charakteristischen Färbemitteln intensiv gefärbt werden, tritt noch auffallender bei den Kernen von langausgestreckter, länglicher Gestalt hervor (vgl. Fig. 1 u. 8).

Sowohl in dem einen als auch in dem andern der als Beispiele angeführten Fälle zeigen diese Anhäufungen die allerverschiedensten Konturen: bald sind sie polygonal, bald hufeisenförmig, bald ringförmig. Hierbei ist es sehr leicht wahrnehmbar, daß sie alle bestrebt sind, eine unmittelbar unter der Oberfläche der Kerne befindliche Lagerung einzunehmen, so daß das tiefere Innere der Kerne in den meisten Fällen von ihnen gänzlich frei ist.

Mitunter bemerkt man statt der dichten Anhäufung einen Haufen von Chromatinkörnchen (vgl. Fig. 9 A), oder auch eine Kette von größeren Körnern, welche in die weniger intensiv gefärbte bandförmige Grundmasse¹⁾ eingeschlossen sind (vgl. Fig. 9 B). Der Kern erinnert in diesem Moment sehr an die Figuren, wie sie Br. Dębski auf Taf. II seiner Arbeit in den Jahrb. f. wiss. Bot. darstellt²⁾.

Auf diese Weise tritt in dem ursprünglich gleichartig-feinkörnigen, wenig durchsichtigen, dem morphologischen Aufbau nach stark an die Zeichnung Zimmermanns für *Hyacinthus*, oder wie oben erwähnt, von Molisch für *Lycoris*, *Galanthus* u. *Aloë* erinnernden Zellkern eine „Lageveränderung und Zunahme des Chromatins“ ein, wie etwas ähnliches auch von W. Magnus³⁾ konstatiert wird. Denn auch bei *Tropaeolum* ist wahrscheinlich dasselbe der Fall wie bei *Drosera*, daß nämlich „die Chromatinballen auch hier nur den Chromosomen ähnlich an der Kernperipherie entstehen und nicht mit ihnen identisch seien⁴⁾“. Daß wir es hier mit

¹⁾ a. a. O. S. 38.

²⁾ Br. Dębski: „Weitere Beobachtungen an *Chara fragilis* Desv.“. Jahrb. f. wiss. Botanik. Bd. 22, 1898.

³⁾ a. a. O. S. 248.

⁴⁾ O. Rosenberg: „Physiologisch-cytologische Untersuchungen über *Drosera rotundifolia*“; Upsala 1899, (zitiert nach Magnus, S. 249).

„Hyperchromatie“, welche mit dem Zerfallen oder mit der Vernichtung des Nukleolus verbunden ist, in dem Sinne, wie dies Br. Dębski für Chara gezeigt hat, und nicht mit der Bildung von echten Chromosomen zu tun haben, ist deutlich aus dem Charakter des ganzen Zellkerns zu ersehen, wie auch aus dem Verhalten zu dem umgebenden Plasma, ganz besonders aber aus dem außerordentlich starken Schwanken der Anzahl der „Chromatinballen“.

Eine solche „Hyperchromatie“ wird uns im gegebenen Falle verständlich, wenn wir die Rolle und die Aufgabe der Fortsätze beachten: „... beide Schenkel nämlich haben teilweise verschiedene Stoffe aufzunehmen und zuzuleiten“, sagt von ihnen J. W. Leidicke¹⁾. Und auch Magnus und Rosenberg zeigten doch bereits, daß man ihr gerade in den „Absorptions- und Exkretionszellen“²⁾ am allerhäufigsten begegnen kann³⁾. Und obwohl bei Tropaeolum ihre Aufgabe darin besteht, „aus der stärkehaltigen Schicht der Samenschale Kohlehydrate direkt aufzunehmen“, während doch nach Magnus „viele typisch Kohlehydrate (Zucker, Schleim) sezernierende Zellen häufig Kerne mit sehr schwach färbbarem Gerüstwerk haben“, so ist dennoch, wie aus dem angeführten Falle ersichtlich ist, bei Tropaeolum die „Hyperchromatie“, wie es scheint, eher durch

¹⁾ a. a. O. S. 30.

²⁾ a. a. O. S. 251.

Eine Zusammenstellung aller Literaturergebnisse, welche sich auf die Abhängigkeit des Zellkerne von den physiologischen Prozessen der Ernährung bezieht, wurde von Rosenberg in der oben zitierten Arbeit gegeben. „In allen von den Autoren erwähnten Fällen, — sagt er, — liegen gewisse Analogien vor. Während einer gewissen Tätigkeit des Kerns tritt eine charakteristische Vermehrung des Chromatins ein, oft verbunden mit gewissen Gestaltveränderungen desselben. (Bot. Zentralbl. Nr. 18, 1900).

³⁾ „Die biologische Bedeutung der hyperchromatischen Kerne der Verdauungszellen wird durch Vergleich mit den sonst bekannten Hyperchromatien erkennbar. Normalerweise treten hyperchromatische Kerne bei Pflanzen auf in keimenden Samen (Lupinus, Cucumis), Geleitzellen (Cucurbita), in Tapetenzellen nach Rosenberg's und nach meinen Beobachtungen bei sehr vielen Pflanzen in Endospermzellen, in gewissen Exkretionszellen, schließlich in den mit eiweißartigen Stoffen gefütterten Absorptionszellen von Drosera; bei Tieren in gewissen Absorptions- und Exkretionszellen. Auch die nicht typisch einer Nahrungsaufnahme oder -abgabe nach außen angepaßten Zellen sind jedenfalls alle solche mit besonders starkem Stoffwechsel“, vgl. Magnus; a. a. O. S. 251.

die Arbeitsintensität, als durch die Eigenschaft der verarbeiteten Substanzen bedingt¹⁾).

Literatur-Angaben.

1. Camille Brunotte: „Recherches embryogéniques et anatomiques sur quelques espèces des genres *Impatiens* et *Tropaeolum*“, 1900.
2. Bronislaus Dębski: „Weitere Beobachtungen an *Chara fragilis* Desv.“ Jahrb. f. wiss. Botanik. Bd. 22, 1898.
3. A. Huss: „Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Antipoden“, Zürich, 1906.
4. Georg Kayser: „Beiträge zur Kenntnis der Entwicklungsgeschichte der Samen etc.“. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 25, 1893.
5. Wilhelm Leidicke: „Beiträge zur Embryologie von *Tropaeolum majus*“, Breslau, 1903.
6. W. Magnus: „Studien an der endotrophen Mycorrhiza von *Neottia Nidus avis* L.“. Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 35, 1900.
7. H. Molisch: „Über Zellkerne besonderer Art“. Bot. Zeitg., Bd. 57, 1899.
8. K. Shibata: „Cytologische Studien über die endotrophen Mycorrhizen“ Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 37, 1902.
9. K. Spisar: „Zur Cytologie der gegliederten Milchröhren“. Sitzgsber. d. kön. Böhm. Ges. d. Wiss., II. Kl., 1906.
10. E. Strasburger: „Ontogenie der Zelle“, *Progressus rei botanicae*, 1906.
11. E. Strumpf: „Zur Histologie der Kiefer“, Krakau, 1898.
12. A. Zimmermann: „Die Morphologie und Physiologie des pflanzlichen Zellkerns“, 1897.

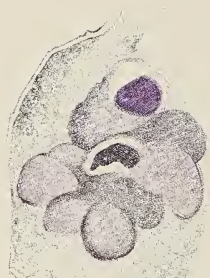
Erklärung der Abbildungen.

1. Spindelförmiger, hyperchromatischer Zellkern.
Homog. Im. Zeiss; Apert. 1, 3. Ok. Mikrom. Nr. 6.
2. Spindelförmiger Zellkern mit Andeutung von Anhäufungen (Ballungen).
Obj. Leitz Nr. 6. Ok. Mikrom. Nr. 6.
3. Gelappter Zellkern in den jungen Zellen der Fortsätze.
Hom. Im. Zeiss; Apert. 1, 3. Ok. Mikrom. Nr. 6.
4. } Gelappte Zellkerne von älteren, größeren Zellen der Fortsätze.
5. } Hom. Im. Zeiss; Apert. 1, 3. Ok. Mikrom. N. 6.
6. Gelappter, an einem Ende abgeschnittener Zellkern mit Chromatin-Einschlüssen in den Auswüchsen.
Hom. Im. Zeiss; Apert. 1, 3. Ok. Mikrom. Nr. 6.

¹⁾ Bei *Chara* führen alle diese Verände ungen sehr häufig zu einer Fragmentation des Zellkerns, welche „hier wahrscheinlich hervorgerufen ist durch Anpassung an die enorme Streckung der Zellen“ (a. a. O. S. 654).



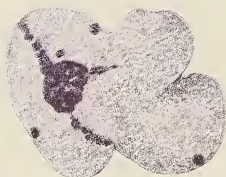
1.



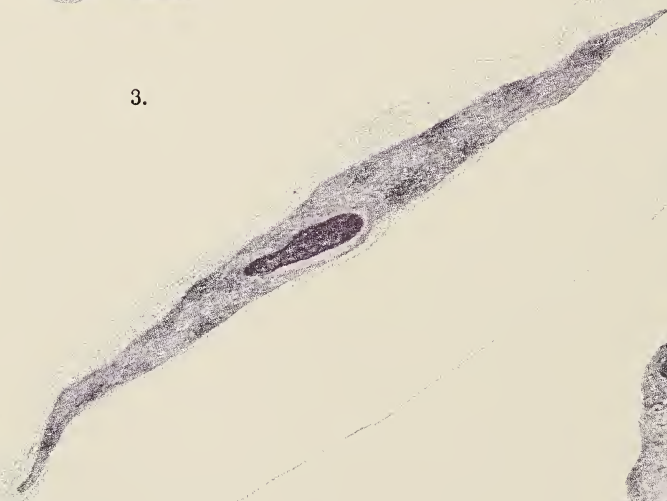
4.



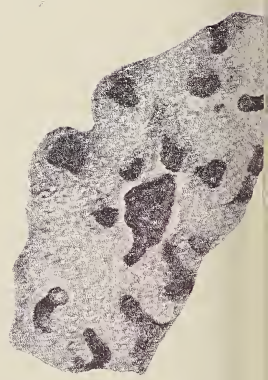
5.



3.



2.



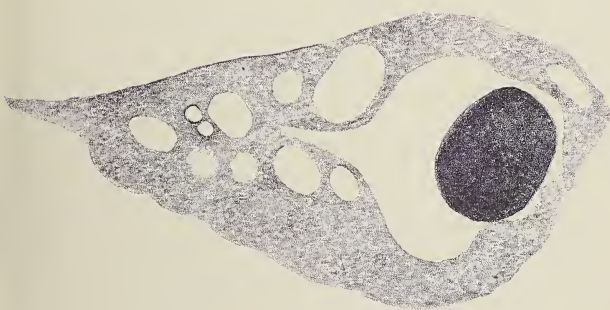
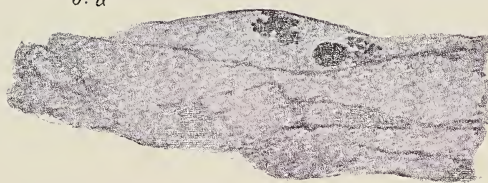
8.



9. b



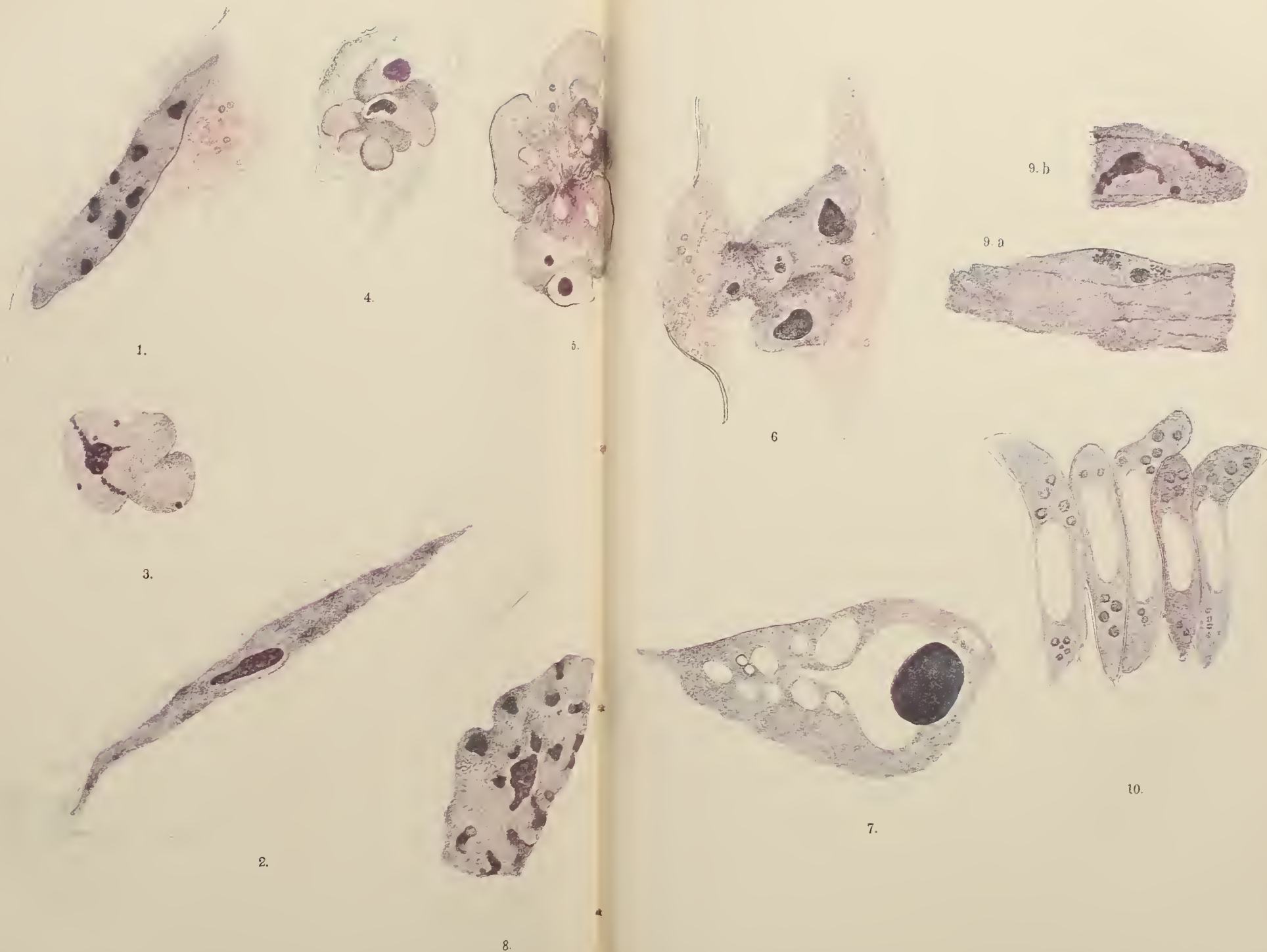
9. a



7.



10.



7. Stark vakuolisierte, an einem Ende abgeschnittene, spindelförmige Zellkerne.
Hom. Im. Zeiss; Apert. 1, 3. Ok. Mikrom. Nr. 6.
 8. Stark hyperchromatischer, spindelförmiger Zellkern, an beiden Enden abgeschnitten.
Hom. Im. Zeiss; Apert. 1, 3. Ok. Mikrom. Nr. 6.
 - 9 A u. B. Spindelförmiger Zellkern in den Anfangsstadien der Hyperchromatie.
Hom. Im. Zeiss; Apert. 1, 3. Ok. Mikrom. Nr. 6.
 10. Ein Ende des Fortsatzes, welches in das Gewebe des Fruchtknotens hineingewachsen ist (schematisch).
-

31. M. Z. WÓYCICKI. Budowa woreczka zajątkowego u *Tropaeolum majus* L. (*Über den Bau des Embryosackes bei Tropaeolum majus* L.). (*Structure du sac embryonnaire de la capucine*) Mémoire présenté par M. E. Janczewski m. t.

(Planche XX).

Als ich mich mit der Frage der Befruchtungsvorgänge bei *Tropaeolum majus* L. beschäftigte, mußte ich mich natürlich auch mit dem Bau des Embryosackes näher befassen, der bis jetzt noch nicht genügend aufgeklärt ist¹⁾. Da es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, den gesamten Entwicklungszyklus des Embryosackes vom Beginn seines ersten Entstehens an aufzuklären, so halte ich es dennoch nicht für überflüssig, einige Beiträge zur Kenntnis seines Aufbaues und seiner Struktur in demjenigen Stadium zu geben, in dem er sich zur Befruchtung anschickt.

In der Arbeit Kayser's in Pringsheim's Jahrb. vom Jahre 1893 ist in Fig. 1, Taf. VII der Embryosack gerade „zur Zeit der Empfängnisreife“²⁾ dargestellt. . . „Unmittelbar unter dem Mikropylkanal die große kugelige Oosphäre und die beiden kleineren Synergiden mit ihren Kernen“³⁾ konnte der Autor völlig klar und deutlich wahrnehmen.

Dagegen sagt der Autor kein Wort über die Eiweiß erschaffende

¹⁾ Eine kurze, aber sehr treffende Zusammenstellung der über die Embryologie bei *Tropaeolum* handelnden Arbeiten finden wir in der in dieser Beziehung neuesten Arbeit I. H. Leidicke's unter dem Titel: „Beiträge zur Embryologie von *Tropaeolum majus*“. Inaug.-Diss., Breslau, 1903.

²⁾ Georg Kayser: „Beiträge z. Entwicklungsgeschichte der Samen“. Jahrb. f. wiss. Bot. 1893, Bd. 25, S. 148.

³⁾ a. a. O. S. 127.

Zelle, ebensowenig wie über die Antipoden, über die in letzterer Zeit so viele verschiedenartige Arbeiten erschienen sind ¹⁾).

Indessen ist hier sowohl das eine wie das andere vorhanden, wenn auch zugegeben werden muß, daß besonders die Auffindung der Antipoden durchaus keine sehr leicht gelingende Aufgabe ist. Die Schwierigkeit liegt darin, daß sie hier nur während einer sehr kurzen Zeitdauer, ganz ausnahmsweise länger, wahrnehmbar sind und dann sich erkennen lassen.

Was die innere Zelle mit ihrem Zellkerne (sekundärer Embryosackkern) von außerordentlich großen Dimensionen betrifft, so fällt dieser, wie auch der Eiapparat sofort und so deutlich in die Augen, daß es geradezu einfach unmöglich erscheint, ihn nicht zu bemerken. Wenn daher Kayser sogar von dem Kern keine Abbildung gibt und ihn unerwähnt läßt, so geschieht dies aller Wahrscheinlichkeit nach nur aus dem Grunde, weil man sich damals ²⁾ dafür nicht besonders interessierte und sich hauptsächlich mit jenen eigentümlichen Suspensorfortsätzen beschäftigte, deren Kerne ich in meiner anderer Arbeit beschrieben habe.

Zur Fixierung der Objekte (des Gynäceums mit aufgeschnittenen Wänden oder nur der einzelnen Samenanlagen, welche mit Hilfe der Präpariernadel herausgenommen wurden), verwendete ich die Flemmingsche Flüssigkeit, ferner 96% Alkohol und auch die Nömc'sche Lösung. Die Färbung der auf 3, 4 und 5 μ Dicke geschnittenen Präparate geschah mit Hilfe von Eisenhämatoxylin oder mit Delafield'schem Hämatoxylin, mit Safranin und mit Parakarmin.

Im ersten Momente der definitiven Formation des Embryosackes, — „nach der Verschmelzung der beiden Polkerne“ — fällt vor allem in die Augen: 1) der Eiapparat mit der Eizelle und den begleitenden Synergiden, 2) eine große angrenzende, eiweißbildende Zelle, welche mit einer Menge von Stärkekörnern gefüllt ist (Fig. I).

¹⁾ Eine sehr gute, von der Kritik sehr wohlwollend aufgenommene Arbeit neuester Zeit ist die von H. A. Huss: „Beiträge zur Morphologie u. Physiologie der Antipoden“; Zürich, 1906. Der historische Teil gibt eine sehr gute Zusammenstellung der Ansichten über ihre Morphologie, Philogenie und ihre physiologische Rolle bis auf die neueste Zeit.

²⁾ Die doppelte Befruchtung wurde von Nawaschin im Jahre 1898 entdeckt. Seine „Resultate einer Revision der Befruchtungsvorgänge bei *Lilium Martagon* und *Fritillaria tenella*“ erschienen im Bull. de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg 1898. Bd. IX, Nr. 4, S. 17.

Bereits zu dieser Zeit kann man deutlich wahrnehmen, daß die drei Gipfelzellen, die übrigens von verschiedener Größe sind, sich mit ihren oberen Enden in den vorläufig noch geschlossenen Mikropylkanal hineinkeilen, welcher durch die innere Samenhülle in das Innere der Samenanlage führt. Die Antipoden sind in diesem Falle ziemlich schwer zu bemerken, weil sie noch sehr klein und in den unter ihnen liegenden Geweben so eingebettet sind, daß es nur selten gelingt, solche Schnitte zu erhalten, daß sie mehr oder weniger deutlich erscheinen. In den späteren Stadien, in denen der Embryosack zu wachsen beginnt, treten sie deutlicher hervor und man sieht, daß sie zu dreien übereinander gelagert sind (Fig. 2), genau so, wie es bei *Helleborus foetidus* der Fall ist, wo, wie Huss sagt, „die Reihenanordnung typisch ist“¹⁾.

Zu dieser Zeit sind die antipodalen Zellen reich an fast gar nicht vakuolisiertem Protoplasma und besitzen große, sich schwach färbende Kerne, innerhalb deren die chromatophilen, gewöhnlich in der Mitte gelagerten Nukleolen von beträchtlicher Größe scharf hervortreten (Fig. 2). In diesem Momente zeigen sich die Antipoden von keiner Membranhülle umgeben²⁾; ihre Anzahl jedoch sowie ihre Lagerung wird bewiesen: erstens durch den Zellkern, zweitens durch die deutlichen Grenzen zwischen den einzelnen Zellen, welche außerordentlich klar wahrnehmbar sind, wahrscheinlich infolge der Einwirkung der Fixatoren, die eine geringe Zusammenziehung ihres protoplasmatischen Inhaltes hervorrufen. (Fig. 2).

In dem Maße, wie das Basalende des Embryosackes in das ihn umgebende Gewebe eindringt, verlieren die Antipoden ihre scharfe Umgrenzung, sie verschmelzen in eine allgemeine plasmatische, infolge der Überfüllung mit Vakuolen stark blasig erscheinende Masse, an welcher gewöhnlich hinter einer großen Vakuole ihre ausge-

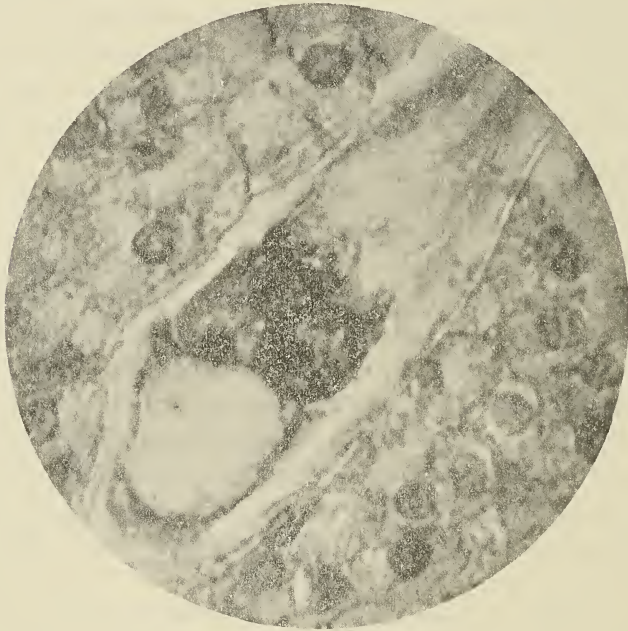
¹⁾ a. a. O. S. 26. „Eine gleichartige Lagerung finden wir auch bei den Kompositen; z. B. *Tussilago*, *Senecio*, *Silphium* besitzen übereinander gelagerte Antipoden“.

(a. a. O. S. 4). Auch bei einigen Liliaceen finden wir eine gleichartige Lagerung der Antipoden.

²⁾ „Hierher gehören besonders die Antipoden der Orchiden Cruciferen, Geraniaceen, Linaceen, Papilionaceen, Primulacéen, Polemoniaceen und Scrofulariaceen“.

Konrad Lötscher: „Über den Bau und die Funktion der Antipoden etc.“. *Flora*. Band 94. 1905. S. 260.

wachsenen Kerne liegen (Fig. 3 u. 3 a). Während dieser Umfangszunahme verändert der Inhalt der Kerne seinen Charakter; er beginnt sich intensiv zu färben, zeigt eine größere oder geringere Granulierung, die bis zu einem gewissen Grade der Beschreibung und den Abbildungen der hyperchromatischen Bildungen von Huss entsprechen. Nach seinen Worten „vermehrt sich ihr (der Antipodenkerne) Chromatingehalt immer mehr, aber unter gleichzeitiger

3^a

Zunahme des Kernvolumens“¹⁾. Dieser Moment ist aber bei *Tropaeolum majus* ein schnell vorübergehender. Die Kerne verlieren ihre zeitweilige Hyperchromatie, sie nehmen einen Aufbau und ein Ansehen an, welche an die ersten Phasen ihrer Existenz erinnern (Fig. 4), und verschwinden allmählich, jedoch noch lange vor der Befruchtung, und zwar vollständig, ohne eine Spur im Plasma des Embryosackes zu hinterlassen²⁾, das sich in das unter seiner Ein-

¹⁾ a. a. O. S. 88.

²⁾ Diese Antipoden gehören also zu den ersten Lötcher's Typus. (a. a. O. S. 217).

wirkung resorbierte Gewebe einkeilt und mitunter zu dieser Zeit noch mit einer Menge von feinen, runden Stärkekörnern angefüllt ist (Fig. 5).

Wenn man in dieser Entwicklungsphase der Samenanlage die Kerne der synergidalen Zellen mit den Kernen des Eies und dem sekundären Embryosackkern vergleicht, so fällt ein sehr wesentlicher Unterschied in die Augen. Bei den ersteren bildet der chromatische Grundbestandteil des Zellkerns, (d. h. der mit Saffranin und mit Eisen- sowie Delafield'schem Hämatoxylin färbbare Teil) ziemlich große Körner von unregelmäßiger Form, welche den von L. Guignard¹⁾ und Huss bei *Hypocoum procumbens* beobachteten sehr nahe kommen. Der erstgenannte Autor sagt folgendes: „Ces cellules ne sont pas sans présenter des caractères que rappellent ceux que l'on connaît dans les antipodes de diverses plantes, en particulier les Rénonculacées. Mais leurs noyaux diffèrent sensiblement par l'aspect de leurs éléments chromatiques, des ceux que l'on observe dans la plupart des antipodes qui persistent pendant un certain temps après la fécondation. Au lieu de former des amas diffus, la substance chromatique se montre répartie de la même façon que dans les noyaux des cellules en pleine vitalité et capables de se multiplier par division indirecte“. „Die beiden Synergidenkerne“²⁾, — schreibt Huss über die Zellen, welche Guignard für „suspenseur“ ansah — „besitzen ja schon an und für sich eine verschiedene Menge und Anordnung des Chromatins. Der Kern der größeren Synergide, deren Plasma auch mehr vakuolig ist, zeigt sich viel chromatinreicher und hat die Chromatinsubstanz in sternförmigen, miteinander in Verbindung stehenden Klumpen angeordnet, während das Chromatin im anderen Synergidenkern wie in gewöhnlichen, jugendlichen Zellen in kleinen Körnern vorkommt. Die großen Sternchen des Chromatins sind meistens durch feinere Anastomosen miteinander verbunden; es kommt hierdurch ein außergewöhnlich schön gezeichnetes Chromatinnetz zustande, innerhalb dessen der große Nukleolus liegt“³⁾.

Außerdem ist noch zu erwähnen, daß der oben beschriebene Auf-

¹⁾ L. Guignard: „La formation de l'embryon chez l'*Hypocoum*“. Jour. d. Bot. 17, 1903.

²⁾ bei *Hypocoum procumbens*.

³⁾ a. a. O. S. 59.

bau bei *Hypocyma* den „Synergidenkernen“ eigentümlich ist nach der Befruchtung der Eizelle, wenn „die Antipoden und gleichzeitig die Synergiden ein rascheres Wachstum einschlagen“¹⁾, während es bei *Tropaeolum* noch vor der Befruchtung geschieht, wenn das Ei erst zum Empfang der männlichen Geschlechtsprodukte vorbereitet ist (Fig. 6 u. 7 A).

Ein derartiger Aufbau der Antipoden ist in diesem Zeitpunkte meiner Ansicht nach durchaus verständlich, wenn wir die angenommene und höchst wahrscheinliche Funktion der Synergidalzellen in Betracht ziehen. Goebel z. B. ist der Ansicht, daß „die wahrscheinlichste Vermutung darüber die ist, daß sie (vielleicht durch Aussonderung von löslichen Substanzen) den Pollenschlauch bestimmen, auf die Eizelle zuzuwachsen“²⁾. Nach Strasburger „kann man annehmen, daß die Synergiden eine bestimmte Substanz ausscheiden, welche chemotaktisch auf den Pollenschlauch einwirkt“³⁾. In demselben Sinne spricht er sich in seiner Arbeit unter dem Titel: „Die stofflichen Grundlagen der Vererbung im organischen Reiche“ aus, wo er ihre Rolle so definiert: „Die Gehilfinnen spielen eine vermittelnde Rolle bei der Befruchtung. Sie erleichtern dem Pollenschlauche das Vordringen bis zum Ei und seinem Spermakern den Eintritt in die Embryosackhöhle“⁴⁾.

Zur Erfüllung ihrer Bestimmung, zur erforderlichen „Aussonderung löslicher Substanzen“ ist ihre energische Ausscheidungs-tätigkeit notwendig, wodurch ein besonderes Aussehen verursacht wird, sowie eine oberflächliche Verteilung der Chromatinsubstanzen, welche so charakteristisch sind für die typischen hyperchromatischen Kerne⁵⁾.

Außerdem ist aus demselben Grunde oft auch eine unmittelbare Verbindung der Kernsubstanz zum Zellplasma notwendig⁶⁾, welche bei *Tropaeolum* durch Verschwinden der Kernmembran zustande kommt; dadurch werden wahrscheinlich die gegenseitigen Bezie-

¹⁾ a. a. O. S. 58.

²⁾ K. Goebel: „Organographie der Pflanzen“. 1901, S. 805.

³⁾ E. Strasburger: „Das botanische Praktikum“. 1897, S. 559.

⁴⁾ a. a. O. S. 47.

⁵⁾ vgl. Fig. 5, 30 u. 31 aus: „Studien an der endotrophen Mycorrhiza von *Neottia Nidus avis* L.“ von Werner Magnus; Jahrb. f. wiss. Botan., Bd. 35, 1900.

⁶⁾ „... während der Kern an der Seite, wo sich der Klumpen bildet, und oft nur dort... seine differenzierte Kernhaut völlig verliert“... a. a. O. S. 243.

hungen dieser beiden Zellbestandteile zu einer untereinander bestehenden engeren Abhängigkeit erleichtert. (Fig. 6 u. 7 A). Hiermit ist für sie aber auch zugleich der Anfang zu ihrer Desorganisation gegeben, denn nach Erfüllung ihrer Aufgabe scheinen die Synergiden sozusagen erschöpft zu sein; ohne in den früheren Zustand ihrer Kerne zurückkehren, verlieren sie sich allmählich und zerfließen in der körnigen, strukturlosen Masse, von welcher das Ei im ersten Momente seiner Teilung umgeben ist und welche von Hegelmaier folgendermaßen charakterisiert wird: „daß an Stelle der zuvor endogenen Bildung sich kurz nach der Befruchtung in dem Scheitel des Keimsackes eine umfängliche, nicht in allen Fällen gleich umgrenzte, namentlich an ihrem inneren Ende sich ohne scharfe Kontur verlierende Masse trüber, körniger, undurchsichtiger Substanz findet, welche die Eizelle während ihrer ersten Teilungen einschließt und daher sogar diese, die ohnehin äußerst rasch erfolgen, schwierig verfolgbare macht“¹⁾.

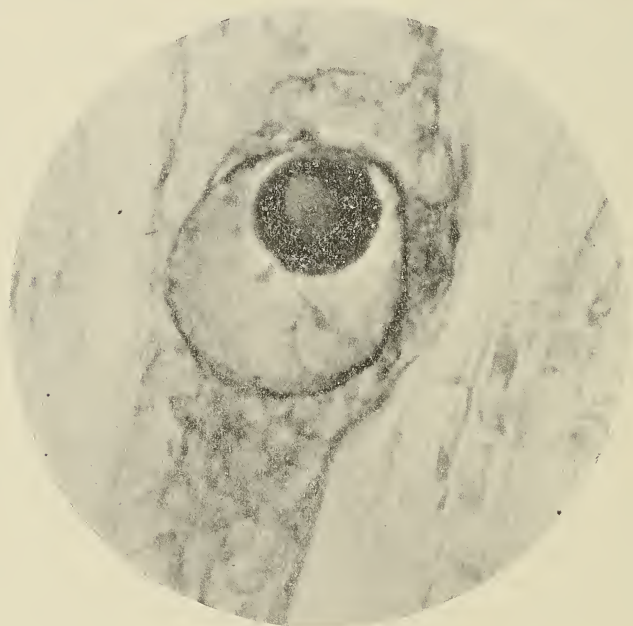
Der Kern des Eies aber und der „sekundäre Embryosackkern“, besitzen ein ganz anderes Aussehen. Ihr Inhalt gestaltet sich mit fortschreitender Reife gleichmäßig feinkörnig, färbt sich sehr schwach, fast so wie das Plasma des Eies oder der Synergiden. Es ist gänzlich unmöglich, in ihnen bei *Tropaeolum* „Chromatin“ oder „Achromatin“ zu erkennen, trotz der Behauptung von Raciborski, der bei der Erklärung der analogen Erscheinung bei *Hordeum hexastichon* sagt: „Wir bemerken im Kerne ein äußerst schwach entwickeltes Chromatingerüst; die einzelnen Balken sind sehr dünn, oft sich verengernd, sie färben sich blau-violett mit mehr rötlicher Nuance, als es bei den Chromosomen der Kerne der vegetativen Zellen der Fall ist“²⁾. Auf einen derartigen Zustand des Zellkerns, wie er bei *Tropaeolum* gefunden wird, richteten R. Chodat und C. Bernard ihre Aufmerksamkeit bei der Beschreibung des Eies von *Helosis guyanensis*³⁾. Während beim jungen Embryosack „la cellule oeuf est plus grosse, elle est arrondie et se prolonge vers le haut par un crampon; le noyau en occupe la partie inférieure et

¹⁾ Dr. F. Hegelmaier: „Vergleichende Untersuchungen über Entwicklung dikotyledoner Keime“. Stuttgart, 1878. S. 157.

²⁾ Maryan Raciborski: „Chromatophilie der Kerne des Embryosackes“. Krakau, Berichte der Akad. d. Wissensch., 1893, S. 12.

³⁾ R. Chodat et C. Bernard: „Sac embryonnaire de l'*Helosis guyanensis*“; Journ. de Bot. V, 14, 1900.

paraît très-chromatophile à ce moment“¹⁾, in den späteren Stadien „son noyau, au lieu de manifester une augmentation d'activité, perd de plus en plus sa colorabilité“²⁾. Aber die Entwicklung ist hiermit nicht abgeschlossen: Bei *Tropaeolum* verschwindet mit der Zeit auch diese Körnigkeit, der Kern vakuoliert immer mehr und mehr, bis endlich darin außer einigen Körnern, welche gewöhnlich unter der Membranhülle gelagert sind, ein

7^c

einzigster, sehr großer, sich intensiv färbender Nukleolus erscheint, der sich irgendwo seitlich lagert. (Fig. 6, 7 B und 7 C).

Strasburger erklärt ein derartiges allmähliches Verschwinden der anfänglichen Differenzierung auf folgende Weise: „Wenn die Substanz der Nukleolen sich aus dem Gerüstwerk vollständig zurückgezogen und zu Nukleolen gesammelt hat, werden die Färbungsunterschiede von Linin und Chromatin in der Tat sehr vermindert. Da erkennt man, daß auch aus diesem Grunde die Bezeichnung

¹⁾ a. a. O. S. 76.

²⁾ a. a. O. S. 78.

„Chromatin“ und „Chromosomen“ für die maßgebenden Einheiten im Kern wenig glücklich waren, da diese Einheiten ihre Färbbarkeit vor allem der Nukleolarsubstanz verdanken“¹⁾. Aber sollten wir nicht, ohne das Vorhandensein von „Linin“ und „Chromatin“ im ruhenden Zellkern ganz zu bestreiten, wie dies V. Gregoire u. A. Wygaerts, T. M. Mano, Jules Berghs und andere²⁾ für solche Fälle tun, wie sie bei *Tropaeolum* beschrieben wurden, eine Erklärung dieser beobachteten Fakta in der Konzentration fast des gesamten Kerninhaltes im Nukleolus suchen? Das würde ja übrigens nicht verhindern, darin zum Teil ebenfalls „Reservestoff sowohl zur Ernährung der Chromosomen, wie des Kinoplasmas“³⁾ zu erblicken. Denn der Kern des Eies wie auch der „sekundäre Embryosackkern“ kopulieren und verschmelzen sich mit den Kernen der spermatozoidalen Elemente, wie dies längst schon von S. Nawaschin und L. Guignard gezeigt worden ist. „Man kann Kopulationszustände, — sagt Strasburger über *Monotropa Hypopitys* — zwischen dem Eikern und dem Spermakern antreffen, sieht hierauf nur einen Keimkern mit zwei ungleich großen Kernkörperchen, von denen das kleinere aus dem Spermakern stammt, und endlich auch Keimkerne mit nur noch einem Kernkörperchen“⁴⁾. Da wir nun wissen, daß „nach der Vereinigung des Spermakerns mit dem Eikern im Ei des befruchteten Wesens die väterlichen und mütterlichen Chromosomen als solche im Keimkern fortbestehen“⁵⁾, so dürfte es nicht nur nicht verwundern, sondern sollte sogar durchaus verständlich sein, daß bis zu dieser Vereinigung „die stoffliche Grundlage der Vererbung“ im Ei der neu auftretenden gewissermaßen den Platz räumt, um durch ihre räumliche Lagerung keine Störung hervorzurufen und die gleich nach der Kopulation auftretenden Teilungen der selbständigen männlichen und weiblichen Elemente nicht aufzuhalten, denn sie „führen dann auch weiter bei jedem Teilungsschritt selbständig ihre Längsspaltungen aus und versorgen mit ihren Längshälften die Tochterkerne“⁶⁾. Ein sol-

¹⁾ Ed. Strasburger: „Die Ontogenie der Zelle seit 1865“; *Progressus Rei Botanicae*, 1906, S. 73.

²⁾ vgl. *Progressus*; S. 73.

³⁾ a. a. O. S. 75.

⁴⁾ E. Strasburger: „Praktikum“; 1897, S. 557.

⁵⁾ a. a. O. S. 55.

⁶⁾ a. a. O. S. 55.

cher Zustand des Kernes erinnert gewissermaßen an die von mir bei der Befruchtung von *Larix dahurica* beobachteten Erscheinungen, denn auch dort „häuft der Kern des Embryosackes einen körnigen Inhalt an seinem dem generativen Kerne entgegengesetzten Ende an“¹⁾, d. h. er tritt zurück und räumt den Platz „dem generativen, dichtkörnigen, ziemlich kompakten“²⁾, männlichen „Spermakerne“. Es ist selbstverständlich, daß dort, wo dieser letztere sich dem Eikern nur „anlagert“, eine derartige Dislokation gänzlich überflüssig wäre.

Ich glaube, daß die nächste Zukunft meine Annahme in diesem oder jenem Sinne entscheidet, sobald nur mit genügender Genauigkeit der Ursprung und die Entwicklung der Chromatinsegmente aus der postkopulativen Spindel erklärt werden kann.

Wenn das Ende des Embryosackes sich, wie bereits oben erwähnt, in die Gewebe des Nucellus zu vertiefen beginnt, was noch vor der „Empfängnisreife“ geschieht³⁾, so bemerken wir in ihnen die folgenden Erscheinungen. Die Zellen dieser anfänglich sehr feinen Gewebe beginnen sich stark zu vergrößern, jedoch nicht überall, sondern nur in der unmittelbaren Nachbarschaft, oder nur wenig davon ab, und dann nur vorn an dem wachsenden Ende des Embryosackes. Ihre Kerne wachsen gleichfalls, die Zellmembranen aber werden immer dünner und dünner, nehmen einen körnigen Charakter an und verlieren allmählich ihre Konturen. Die Kerne der in eine gemeinsame Masse verschmelzenden Zellen rücken einander sehr schnell nahe (Fig. 8 u. 9), verbleiben eine gewisse Zeit lang in dieser Lage, worauf sie sich eng zusammenschließen. Nun verlieren sie an der Berührungsstelle ihre Membranen, bis sich endlich aus zwei einzelnen Körpern ein spindelförmiger bildet. Die Zahl der darin enthaltenen, großen Nukleolen weist direkt auf die Zahl der Elemente hin, die an dieser Verschmelzung teilgenommen

¹⁾ Z. Wóycicki: „Über die Befruchtung bei den Koniferen“; (Russisch), 1899, S. 47.

²⁾ a. a. O. S. 48.

³⁾ „Bis zur Empfängnisreife erfährt sie (die Samenanlage) aber noch sehr bedeutende Umgestaltungen. Die Chalaza entwickelt sich zu einem sehr starken Gewebekörper, in welchen der Embryosack hineinwächst; der letztere hat den Nucellus und fast das ganze innere Integument resorbiert, so daß von letzterem nur die Mikropyle auf der Spitze des Embryosackes übrig bleibt“. F. Buchenau: „Tropaeolaceae“, vgl. „Das Pflanzenreich“; Heft 10, 1903.

haben. Wenn man meine Abbildungen mit den Figuren von Dr. Jaroslav Smolák¹⁾ vergleicht, so findet man, daß sie einander direkt entsprechen.

Fig. 9 u. 8 stehen den Abbildungen in Fig. 4, 5, 15, 26 oder 27 seiner Arbeit sehr nahe, während Fig. 10 den Eindruck macht, als wäre sie direkt der Fig. 13 nachgezeichnet, wo „zwei verschmelzende Kerne (*Euphorbia Lathyris*) im ganzen eine ebenso große Länge ($42\ \mu$), wie die vier freien Kerne in einem anderen Gefäß zusammen“ zeigen²⁾. „Es ist also“, fügt der Autor hinzu, „wahrscheinlich, daß jeder von diesen verschmelzenden Kernen durch eine Verschmelzung von zwei Enkelkernen entstanden ist“³⁾. Hierbei ist zu beachten, daß parallel mit dem ihrer Verschmelzung voraufgehenden Wachstum aller Kerne auch das Wachstum ihrer Nukleolen und Chromatinkörner Hand in Hand geht, von denen die letzteren sich bis zur Kopulation immer dichter und dichter zu einer Art von Netz zusammenhäufen, das den in der Mitte desselben verborgenen Nukleolus überall einhüllt (vgl. Fig. 10 B, die rechten, freien Kerne).

Mitunter zerfließt die Zellmembran anfangs nur an einer Stelle, und durch die gebildete Öffnung nähern sich beide Kerne einander, um hier miteinander zu verschmelzen (Fig. 10 A).

Wir haben es hier augenscheinlich mit „ungeschlechtlichen Kernverschmelzungen zu tun, wenn auch, wie es scheint, mit einem anderen Typus, als die von Dr. B. Němec⁴⁾ und Dr. I. Smolák beschriebenen.

Der erstere von den beiden genannten Autoren ist in bezug auf die von ihm beobachteten Erscheinungen der Meinung, daß „man die Kernverschmelzungen in vegetativen Zellen als einen autoregulativen Prozeß auffassen kann, welcher zur Einkernigkeit in den Zellen eines Organismus führen soll, dessen Zellen typisch und unter normalen Verhältnissen einkernig sind, wenn dies nicht durch eine Scheidewandbildung zwischen den Kernen möglich ist. Man kann jene Autoregulationen auch so kennzeichnen, daß unter be-

¹⁾ Dr. Jaroslav Smolák: „Über vielkernige Zellen bei einigen Euphorbiaceen“. Bull. Intern. d. l'Acad. d. Sc. d. Bohême, 1904.

²⁾ a. a. O. S. 6.

³⁾ a. a. O. S. 6.

⁴⁾ Dr. B. Němec: „Über ungeschlechtliche Kernverschmelzungen“. Sitz.-Ber. der kön. Böhm. Ges. d. Wiss., II. Kl., 1903.

stimmten Umständen die Zwei- oder Mehrkernigkeit der Zelle Vorgänge zur Auslösung bringt, welche notwendig zur Kernverschmelzung führen“ ¹⁾).

Dr. Smolák meint, daß „bei der Frage nach der Zweckmäßigkeit der Karyogamie bei den Wolfsmilcharten wir schwerlich die Ansicht von einem autoregulativen Vorgange zur Geltung bringen, welche für die Fälle der durch verschiedene äußere Faktoren hervorgerufenen Vielkernigkeit angenommen wird. In den Gefäßen der Euphorbiaceen reagiert wohl die Pflanze kaum durch Kernschmelzung auf die durch abnorme Faktoren hervorgerufenen Veränderungen autonom, weil hier die Mehrkernigkeit und nicht die Einkernigkeit den normalen Zustand vorstellen. Der Zweck der Kernverschmelzung ist uns also bei den Euphorbiaceen unklar, und es bleibt die Frage unbeantwortet, warum sich da die Kerne zuerst teilen, ohne Scheidewände zu bilden, wenn sie später wieder verschmelzen“ ²⁾).

Ebenso offen bleibt vorläufig noch die Frage nach dem Zweck der von mir beschriebenen Kopulationen, bei welchen wahrscheinlich unter dem Einflusse der von dem Embryosacke ausgeschiedenen Enzymen eine völlige Resorption bestimmter Gewebeteile stattfindet, nachdem ihr eine Verschmelzung der in den Aufbau ihrer Zellen hinzugehörigen Kerne vorausgegangen ist. Denn hier ist die Erklärung Tischler's über die Kernverschmelzungen im Endosperm von *Corydalis cava* nicht anwendbar, wo seiner Ansicht nach „die Karyogamie behufs Bildung größerer und energischerer Kerne geschieht“ ³⁾).

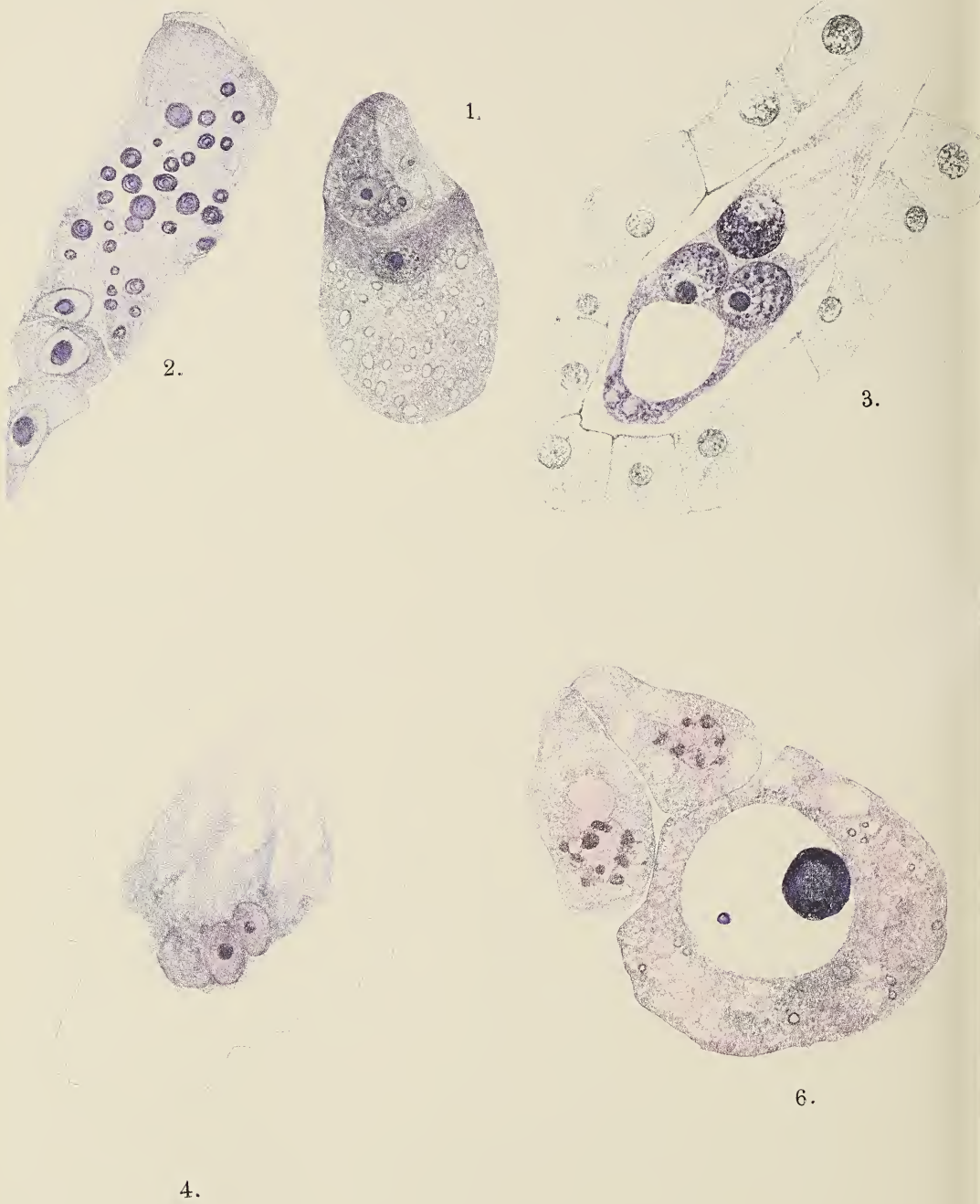
Literatur-Angaben.

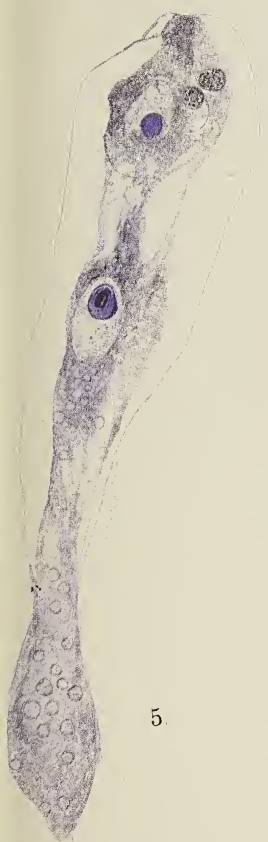
1. F. Buchenau: „Tropaeoaceae“; Das Pflanzenreich; Heft 10, 1903.
2. R. Chodat et C. Bernard: „Sac embryonnaire de l'*Helosis guyanensis*“. Journ. d. Botan., 1900.
3. K. Goebel: „Organographie der Pflanzen“, 1901.

¹⁾ a. a. O. S. 3.

²⁾ a. a. O. S. 10.

³⁾ a. a. O. S. 10. Vgl. auch die Arbeit von Otto Saame: „Über Kernverschmelzung bei der karyokinetischen Kernteilung im protoplasmatischen Wandbelag des Embryosackes von *Fritillaria imperialis*“. Ber. d. d. Bot. Gesellsch., Bd. 9, Heft 6, 1906.





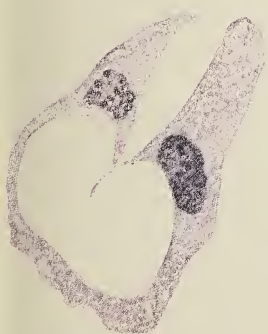
5.



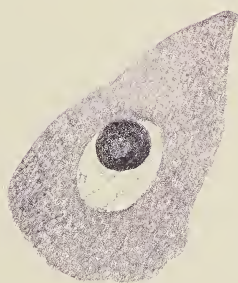
8.



9.



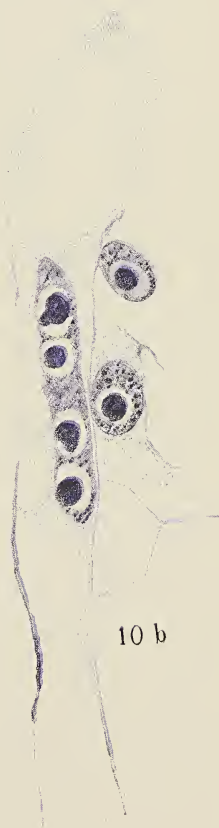
7 a.



7 b.



10 a.



10 b

4. L. Guignard: „La formation de l'embryon chez l'Hypocotyle“. Journ. de Bot., 1903.
5. F. Hegelmaier: „Vergleichende Untersuchungen über die Entwicklung dikotyledoner Keime“, Stuttgart, 1878.
6. H. A. Huss: „Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Antipoden“, Zürich, 1906.
7. G. Kayser: „Beiträge zur Kenntnis der Entwicklungsgeschichte der Samen“, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 25, 1893.
8. J. W. Leidicke: „Beiträge zur Embryologie von Tropaeolum majus“, Breslau, 1903.
9. K. Lötscher: Über den Bau und die Funktion der Antipoden etc. Flora, Band 94, 1905.
10. W. Magnus: „Studien an der endotrophen Mycorrhiza von Neottia Nidus avis L.“ Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. 35, 1900.
11. S. Nawaschin: „Resultate einer Revision der Befruchtungsvorgänge bei Lilium Martagon u. Fritillaria tenella“, Bull. d. l'Acad. d. Sc. d. St. Pétersbourg, 1898.
12. B. Němec: „Über ungeschlechtliche Kernverschmelzungen“, Sitz.-Ber. d. kön. Böhm. Ges. d. Wiss., II. Klasse, 1903.
13. M. Raciborski: „Chromatophilie der Kerne des Embryosackes“, Krakau, 1893.
14. Otto Saame: „Über Kernverschmelzung bei der karyokinetischen Kernteilung im protoplasmatischen Wandbelag des Embryosackes von Fritillaria imperialis“, Ber. d. d. Bot. Gesellsch., Bd. 9, Heft 6, 1906.
15. I. Smolák: „Über vielkernige Zellen bei einigen Euphorbiaceen“, Bull. int. d. l'Acad. d. Sc. de Bohême, 1904.
16. E. Strasburger: „Die Ontogenie der Zelle seit 1875“, Progressus Rei Botanicae, 1906.
17. E. Strasburger: „Das botanische Praktikum“, 1897.
18. Z. Wóycicki: „Über die Befruchtung bei den Coniferen“, Warschau, 1899.

Erklärung der Abbildungen.

1. Junger Embryosack ohne Antipoden und Hülle.
Gez. mit Obj. Leitz N. 6. Okul. Nr. 3 von Zeiss.
2. Antipoden des Embryosackes.
Gez. mit Hom. Imm. Reich. $\frac{1}{12}$. Komp.-Okul. 6'.
3. Ende des Embryosackes mit antipodalen Kernen.
Gez. mit Hom. Imm. Zeiss., Ap. 1. 3. Komp.-Okul. Nr. 6.
- 3.4. Dasselbe Ende des Embryosackes mit antipodalen Kernen.
Photogr. mit Apochromat, 2 mm, 8 Komp.-Okular.
4. Das Ende des Embryosackes, welches in das Innere der Gewebe des Nutcellus hineinwächst, mit resorbierten Antipodalkernen.
Gez. nach Obj. Zeiss E, Komp.-Okul. Nr. 6.
5. Völlig reifer Embryosack.
Gez. mit Obj. Zeitz Nr. 6; Okul. Zeiss Nr. 3.

6. Eizelle und Synergide.
 Gez. mit Hom. Imm. Zeiss; Ap. 1, 3, Komp.-Okul. Nr. 6.
- 7 A. Synergide. } Gez. mit Hom. Imm. Zeiss; Ap. 1, 3.
 7 B. Eizelle. } Komp.-Okul. Nr. 6.
- 7 C. Sekundärer Kern des Embryosackes.
 Photographie mit Apochromat, 2 mm. Kons.-Ok. Nr. 8.
8. Verschmelzung der Zellkerne in den resorbierten Geweben der Samenanlage.
 Gez. mit Hom. Imm. Zeiss; Ap. 1, 3. Okular Nr. 3.
9. }
 10 A. } Verschiedene Phasen der Verschmelzung der Kerne.
 10 B. } Gez. mit Hom. Imm. Zeiss; Ap. 1, 3. Komp. Okular Nr. 6.
-

32. M. VL. KULCZYŃSKI m. c. **Fragmenta arachnologica, V.**

(Accedit tabula XXI).

**VIII. Arachnoidea nonnulla in Insulis Diomedeis (Isole di Tremiti)
 a Cel. Prof. Dre G. Cecconi lecta.**

Nemesia Cecconii n. sp.

Tab. XXI, fig. 1.

Femina.

Cephalothorax 7·6 mm longus, 5·6 latus, parte cephalicâ 4·4 latâ anteriora versus leviter angustatâ, margine antico paullulo rotundato; fovea media circiter in $\frac{4}{7}$ longitudinis sita, sat fortiter recurvata, quam area oculorum paullo latior; dorsum pone eam leviter, inter eam et oculos modice convexum in longitudinem; impressiones cephalicae bene expressae, prope foveam mediam evanescentes; impressiones partis thoracicae radiantes utrimque binae vadosae et diffusae. Tuber oculos gerens sat fortiter elevatum, 1·3 mm latum, 0·85 longum; area *oculorum* duplo latior quam longior, series anterior procurva marginibus posticis oculorum lateralium cum punctis mediis mediorum lineam rectam designantibus in cephalothorace directo desuper adspecto; a fronte visi oculi antici medii insigniter supra laterales siti; oculorum mediorum (eorum „pupillae“) diameter diametro breviori lateralium, qui dimidio longiores sunt quam latiores, subaequalis, intervallum diametro aequale, spatium, quo ab oculis lateralibus distant, diametro fere dimidio minus. Series posterior oculorum anteriore parum longior, subrecta, oculi medii late ovati, diametro maiore paullulo brevior quam diameter anticorum mediorum, inter se fere triplâ diametro longiore, a lateralibus spatio

parvo remoti; oculi laterales elliptici, duplo longiores quam latiores, aequae longi atque antici laterales, ab eis ca. $\frac{1}{3}$ diametri longioris distantes, ca. dimidio longiores quam medii postici. Area oculorum mediorum pone ca. $\frac{1}{3}$ latior quam ante et $\frac{5}{6}$ latior quam longior, spatium oculis mediis antico et postico interiectum $\frac{1}{3}$ diametri illius aequale saltem. *Mandibulae* desuper visae 3.0 longae, basi 3.7 latae, apicem versus leviter angustatae; rastellum e dentibus longis 5 aut 6 in margine apicali sitis et e dentibus ca. 8 partem dorsi apicalem internam occupantibus compositum; dentes in margine interiore sulci unguicularis 6, ipse sulcus unguicularis in dimidio basali granulis ca. 15 inordinatis ornatus. *Maxillae* ad angulum interiorem posticum serie transversâ denticulorum 5 aut 4 instructae. *Labium* a sterno impressione procurvâ bene distinctum, inerme. *Sternum* 4.4 longum, pone coxas II. 3.2 latum, sigillis quatuor transverse ellipticis ad marginem exadversus coxas II et III sitis, parvis, mediocriter perspicuis ornatum. *Palporum* pars femoralis (supra) 3.5, patellaris 2.4, tibialis 2.3, tarsalis 2.3 longa, patellaris ca. 0.35, tibialis ca. 0.33, tarsalis pone basim ca. 0.3 lata; pars femoralis supra apicem versus aculeis setiformibus 1. 1 2 et in latere interiore non procul ab apice 1, patellaris setâ fortiore unâ aut duabus in latere interiore, tibialis aculeis gracilibus aut setiformibus subter 2. 2. 4 et in latere interiore prope basim 1, tarsalis subter ad basim aculeis 2 fortibus et in parte medianâ serie duplici inconditâ, pone basim initium capienti, apicem attingenti, aculeorum parvorum inaequalium circiter 7 atque aculeis interiectis aliquot minoribus instructa; pars tibialis in latere interiore apicem versus scopulata; scopulae partis tarsalis totam longitudinem occupantes, in lateribus optime evolutae, subter aculeis supra dictis et ad apicem vittâ setosâ parum latâ interruptae; unguiculus subter in margine interiore dentibus 4 ornatus. *Pedum* femora aculeis setiformibus aut setis fortibus instructa supra in lineâ mediâ tribus aut pluribus, in latere antico unâ apicem versus in pedibus I et II, 1. 1 in III. nullâ in IV, in latere postico femoris III aculei 1. 1. 1, femoris IV 1 apicem versus; patellae III in latere antico aculeis fortibus 1. 1. 1, in postico 1 tenui, patellae anteriores in latere antico setis fortibus 2 aut 1 ornatae. IV inermes; tibiae I aculeis armatae subter 1. 1 ad latus posticum et in apice 2, in lateris antici dimidio apicali 1, tibiae II subter aculeis 1. 1. 3 aut 2. 1. 3, in latere antico 1. 1, plerisque setiformibus, III subter 2. 2. 2 aut 2. 1. 2

setiformibus et in latere utroque 1. 1 fortibus aut praeterea pone prope basim setâ forti; tibiæ IV aculei 2. 2. 2 subter et 1. 1 in latere postico siti, graciles; metatarsi I subter aculeis 2. 1 (ad latus posticum). 2, II subter 2. 2. 2 (aut 3. 1. 2), III et IV aculeis ca. 15 instructi; tarsi inermes. Scopulis pedes ornantur ad apicem lateris antici inferioris tibiæ I, in totâ longitudine metatarsorum et tarsorum pedum I et II; scopulae tarsorum secundum medium. praesertim apicem versus aculeis paucis immixtis ornantur multo minoribus et minus perspicuis quam in parte tarsali palporum. In pedibus posterioribus apex femorum supra et in latere antico et patellae in lateribus eisdem densius et crassius pilosa. Unguiculi principales pedum I serie duplici dentium ornati. 5 — ni fallor — in latere interiore unguiculi interioris et in exteriori unguiculi exterioris, quatuor in reliquis; unguiculus impar inermis videtur. Femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

pedum I.	5.2,	3.8,	3.1,	2.8,	1.6,
„ II.	4.7,	3.4,	2.8,	2.5,	1.5,
„ III.	4.2,	2.8,	2.4,	3.3,	2.1,
„ IV.	5.3,	4.0,	5.5,	4.7,	2.2 mm longa.

Abdomen 12 mm longum, 6.5 latum. *Mamillarum* superiorum pars basalis subter ca. 1.2, apicalis ca. 0.5 longa.

Cephalothorax humefactus (fig. 1) utrimque vittâ ornatus valde latâ et inaequali, umbrinâ; pars dorsi vittis his interiecta dilute fulva, colore rufo suffusa, a foveâ mediâ anteriora versus sensim modice dilatata, in parte latissimâ paullo latior quam area oculorum, prope oculos primo paullulo angustata, tum vero subito adeo dilatata, ut totum fere marginem anticum cephalothoracis desuper visi occupet; pars thoracica vittae mediae circiter dimidiam aream oculorum latitudine aequat, mediocriter definita est. ante paullo angustata; pars thoracica in lateribus et pone limbo fulvo-flavido ornatur, ante impressiones cephalicas fere attingenti, supra valde inaequali: in dentes tres latos, supra pedes II, III, IV sitos, dilatato; unâ cum dentibus limbus hic aequè circiter latus est atque pedum tibiæ; ipse margo partis thoracicae ex parte niger; tuber oculorum fasciâ nigrâ, modice procurvâ, oculos omnes amplectenti, pictum. *Mandibulae* obscure umbrinae, vittis duabus longitudinalibus fulvis pictae, alterâ margini interiori proximâ, longâ, apicem mandibulae versus evanescenti, alterâ circiter tertiam modo partem basalem

mandibulae occupanti. *Maxillae*, *sternum*, pedum *coxae* pallide fulva, *labium* basim versus modice infuscatum. *Palpi* et *pedes* pallide sordide flavidi, apicem versus sensim paullo obscuriores ita, ut palporum pars tarsalis et tarsi pedum anteriorum dilute fulvi sint. Pars femoralis palporum et pedum femora supra vittâ umbrinâ, medio-criter latâ et ex parte ad eam utrimque aut in uno latere modo lineâ umbrinâ angustiore, minus expressâ, picta. Pedum anteriorum femora prope basim et prope basim et patellae prope medium maculâ fuligineâ non magnâ ornata in latere posteriore; femora III similem in modum picta in latere anteriore; pedum IV femora in latere anteriore pone basim maculâ valde obsoletâ et minutâ et ad apicem maculâ parvâ quidem sed optime expressâ ornata, patellae in latere utroque paullo pone medium, tibiae vero prope apicem in latere utroque fuligineo maculatae. *Abdomen* flavido-avellaneum, dorso abunde et inaequaliter colore fuligineo maculato; in $\frac{2}{5}$ anticis dorsi maculae fuligineae in signum confunduntur hastatum, ante late obtusum, inaequale et colore pallido interruptum praesertim pone; cetera dorsi pictura e vittâ constat mediâ angustâ, inaequali, ex parte interruptâ, ante maculam commodum dictam attingenti, pone circiter ad $\frac{3}{4}$ longitudinis pertinenti, et utrimque e fasciis obliquis, recurvatis, inaequalibus, ex parte varium in modum interruptis aut inter se coniunctis, angustis et latioribus, lineam mediam non attingentibus; fasciae minus inaequales et longiores utrimque quinque sunt, pleraeque (postremis, quae anguste triangulares fere sunt, exceptis) angustae, marginem dorsi fere attingentes, quum desuper adspicitur abdomen; maculae fasciis his interiectae ex parte saltem in fascias coniunguntur similes, breviores, binas, anteriorem sat latam, brevem et posteriorem angustam, saepe inter se confusas; partem postremam picturae huius fasciae formant tenues duae, anterior recurvata, non interrupta, posterior recta fere. Laterum partes superiores lineis contaminata sat multis, brevibus, inaequalibus, retro et paullo sursum directis, plus minusve in vittas deorsum et retro directas conflatis. *Mamillae* pallide fulvae, superiorum pars basalis in latere exteriori vittâ oblongâ fuligineâ ornata.

Desiccatae araneae partes cephalothoracis dilute coloratae fulvo-avellaneae, partes obscurae umbrinae, mandibulae fuligineae, vittis avellaneis ornatae, palpi et pedes inter pilos nigros pube maximam partem avellaneâ tecti, in femoribus supra vittâ plus minusve latâ umbrinâ aut fuligineâ picti, in lateribus ut supra dictum est fuli-

gineo maculati, abdominis dorsum in partibus pallidis fulvo-cine-reum, picturâ fuliginê paullo minus expressâ quam in araneâ humefactâ.

Mas ignotus.

Femina adulta lecta est in Insulâ Pianosa, exemplum non adultum in ins. S. Domino.

E *Nemesiis* ad hoc tempus descriptis *N. maculatipes* Doleschall ¹⁾ sola maculis fuscis in pedum lateribus ornata videtur. A *Nemesia Cecconii* differt ea secundum descriptionem cephalothorace magis elongato, dimidio — neque tertiâ parte solum — longiore quam latiore, et picturâ aliâ cephalothoracis vittis duabus ornati fuliginis „partem cephalicam definientibus“.

Cyclosa Sierrae E. Simon.

Tab. XXI, fig. 8, 9, 10.

Cyclosa Sierrae E. Simon. Aranéides nouveaux ou peu connus du Midi de l'Europe (Mém. Soc. Liège 1870), p. 305.

Cyclosa Sierrae E. Simon, Les Arachnides de France, v. 1, p. 40.

Femina *Cyclosae Sierrae* E. Sim. ²⁾ simillima est *Cyclosae conicae* Pall. et non facile ab eâ distinguitur. E notis, quibus species hae imprimis distinguebantur, abdominis forma insigniter mutabilis est (occurrunt exempla *Cyclosae Sierrae* processu nullo evidentiore ornata); oculorum mediorum situs, etiam non satis sibi constans, differentias nonnunquam praebet adeo exiguas, ut parum ab eo sit expectandum; color sterni notas constantes non praebet, etiam in *Cyclosâ conicâ* enim pars haec non raro fasciâ flavâ ad marginem anticum et maculis flavis ad margines laterales ornatur, modo maculam ad apicem sterni sitam, quae fortasse constanter adest in *C. Sierrae*, non vidi in *C. conicâ*.

Epigynae harum specierum similes quidem sunt valde, sed differunt inter se evidenter et, ni fallor, constanter. Scapus epigynae, aut potius pars eius retro directa, insigniter gracilior est in *C. Sier-*

¹⁾ Ausserer, Beiträge zur Kenntniss der Arachniden-Familie der Territelariae Thor. (Verh. Ges. Wien, 1871), p. 169.

²⁾ Teste Cel. E. Simonio synonymum huius speciei est — praeter *Epeiram incongruam* O. Cambr. — *Cyclosa caudata* L. Koch. (Conf. Bull. Soc. ent. France, 1877, n. 18).

rae, magnam partem teres (fig. 8), in *C. conicâ* latior et paullo deplanatus (fig. 12). In margine antico epigynae pars scapi retro directa subito latior fit et in scapi partem basalem, anteriora versus directam abit; margo partis huius basalis impressus sive excavatus est in latere utroque in *Cyclosâ conicâ* ita, ut epigyna in margine antico utrimque tuberculo aut angulo ornetur a basi partis scapi retro directae sat late remoto, qui angulus modo in epigynâ ab imo visâ, modo a parte posticâ inferiore adspectâ, conspicitur; margo partis basalis scapi marginem anticum calli transversi, paullo obliqui, cornei, convexi, quo corpus epigynae utrimque ornatur, attingit et hic finitur (fig. 13). In *Cyclosâ Sierrae* margines partis basalis scapi, non aut parum modo impressi, tuberculo (angulo) nullo ornantur, retro producti callum corporis epigynae lateralem non solum attingunt, sed incurvati marginem anticum calli huius sequuntur, ab eo sulco (fissurâ) modo distincti, sive callus in hac specie sulco apicem suum interiorem non attingenti in partes duas dividitur, quarum anterior in marginem lateralem scapi abit (fig. 9). Pars corporis media postica insigniter latior est in *C. Sierrae* (ca. 0·35 lata in epigynâ 0·6 latâ) quam in *C. conicâ* (ca. 0·26 modo lata in epigynâ etiam 0·6 latâ) plerumque sed non constanter, vidi enim exemplum *C. Sierrae* parte eâ modo 0·29 latâ.

Mares optime distinguuntur processu illo longo, corneo, deorsum curvato, quo stemma in latere exteriori ornatur. Hic apicem stemmatis non attingit in *Cyclosâ conicâ*, latitudine est maximam partem subaequali, apice paullo dilatatus (subter fortius quam supra) et oblique truncatus¹⁾, in *Cyclosâ Sierrae* autem apicem stemmatis attingit, latitudine est insigniter inaequali, a parte mediâ basim versus primo sat fortiter dilatatus, tum angustatus, subter itaque angulatus, quum a latere adspicitur; apicem versus a parte mediâ primo etiam dilatatus subter, insigniter quidem, ita, ut dente acuto non parvo ornetur, denique a dente hoc apicem versus latitudine subaequali, apice late obtusus (pars eius apicalis externa mollis videtur, in exemplo nostro unico collapsa) (fig. 10).

Cyclosa Sierrae incolit etiam Croatiam. — Exemplum Gallicum huius speciei communicavit mihi benigne Cel. E. Simon.

¹⁾ Conferatur figura 42 b in „Araneae Hungariae“ v. 1. tab. 4.

Oxyopes lineatus Latr. occidentalis n.

Tab. XXI, fig. 4, 5.

Oxyopes lineatus var. E. Simon, 1876. Les Arachnides de France, v. 3, p. 218.

Mas *Oxyopis lineati* in Insulis Diomedeis lectus convenit palporum formâ cum varietate huius speciei a Cel. E. Simonio l. c. descriptâ, cuius exempla Gallica Cel. E. Simon benigne mecum communicavit, et differt paullo a var. *nigripalpi* Kulcz.¹⁾

Latus exterius partis tibialis palporum in *O. lineato occidentali* (fig. 4) impressione ornatur inaequali, cuius pars profundior et marginibus acutis definita in dimidium basale et in dimidium superius lateris dicti non extenditur. Ante fovea haec circiter dimidium inferius marginis apicalis partis tibialis occupat, basim partis versus subito et inaequabiliter angustior fit, supra margine finitur acuto, subrecto, retro et paullo deorsum directo, insigniter humiliore quam margo inferior, qui bis fortiter curvatus est: ab angulo partis apicali inferiore sursum et paullo retro directus, tum retro curvatus, denique sursum fractus ita, ut fovea pone transverse truncata et plus duplo angustior sit quam ad marginem apicalem. Pars quaedam foveae parva apicalis inferior a reliquâ foveâ carinulâ distinguitur ad curvaturam anteriorem marginis inferioris initium capienti, sursum et anteriora versus directâ. Etiam supra foveam descriptam latus exterius partis tibialis paullo impressum est, sed foveâ definitâ hic non ornatur. Margo apicalis partis tibialis a latere exteriore visus in dimidio inferiore transversus et fere rectus, infra modo leviter rotundatus, cum latere inferiore in angulum recto paullo maiorem, apice obtusum coniunctus. — A latere inferiore exteriore adspecta pars tibialis (fig. 5) apice in latere exteriore processu ornata videtur aequè saltem lato ac longo, apice truncato, angulo interiore paullo producto. — Quum desuper adspicitur pars tibialis, latus eius exterius denticulis parum modo prominentibus duobus ornatum videtur, altero prope apicem, altero prope medium sito, qui denticuli revera partes sunt transverse positae marginis illius, quo fovea descripta in latere inferiore et postico definitur.

Stemmatis partem apicalem exteriorem processus format oblongus, modice induratus, paullo inaequalis, apice in denticulum parvum, deorsum directum productus; qui processus — ni fallor —

¹⁾ Araneae Hungariae, v. 1, p. 48.

conductor emboli est. Ad eum, in parte interiore stemma processu alio ornatur paullo profundius sito, corneo, anteriora versus et paullo deorsum directo, compresso, paullo oblongo, apice obtuso, apicem conductoris non attingenti.

In *Oxyope lineato nigripalpi* fovea partis tibialis exterior (fig. 3) insigniter maior est, in dimidium basale et in dimidium superius paullo producta, revera quadrilatera, basim versus modice angustata, basi late, paullo oblique et inaequaliter rotundata, a latere exteriori visa fere triangularis latere inferiore arcuato paene isosceles. Directo a latere exteriori adspetus margo inferior foveae in angulo apicali inferiore partis tibialis initium capere videtur (hic mediocriter expressus), posteriora versus a margine inferiore partis dictae primo parum, tum subito discedit. Margo apicalis partis tibialis a latere exteriori visus inaequalis in dimidio inferiore: supra paullo sinuatus, infra leviter convexus, cum latere inferiore in angulum obtusum coniunctus, paullo supra mediam altitudinem partis tibialis, infra marginem superiorem foveae in angulum latum obtusum fractus. — A latere exteriori inferiore adspecta pars tibialis apice in parte exteriori processu ornata videtur insigniter longiore quam latiore, incurvato (fig. 6). — Quum desuper adspicitur pars tibialis, latus eius exterius dente instructum videtur mediocri, oblique truncato, basi partis insigniter propiore quam apici, et praeterea denticulo parum perspicuo ad ipsum apicem.

Conductor emboli in palpo a latere viso apice in angulum insigniter latiore quam in priore deflexus (nota probabiliter non constans, quoniam forma conductoris mediocriter modo indurati certo paullo mutabilis est); processus corneus in eius latere interiore situs minor et brevior quam in priore.

Palpi *formae intermediae*, quam olim distinxi ¹⁾, non differre videntur a palpis *O. lineati nigripalpis* nisi minutiis quibusdam, certo non constantibus.

Oxyopis lineati typici fovea partis tibialis etiam maior est quam *O. lineati occidentalis*, triangularis, insigniter inaequilatera (fig. 2). Eius margo inferior, a latere exteriori visus, usque ad angulum apicalem inferiorem acutus et optime expressus, totus lateri inferiori partis tibialis proximus, multo brevior quam margo superior,

¹⁾ Araneae a Dre G. Horváth in Bessarabia, Chersoneso Taurica, Transcaucasia, Armenia Rossica collectae (Természetrájsi füzetek, v. 18, 1895), p. 15.

qui leviter sigmoides est, in parte anteriore deorsum, in posteriore sursum curvatus. Supra mediam altitudinem pars tibialis in latere exteriori dente ornatur compresso, acuto, triangulari, paullulo pone marginem apicalem prominenti; margo hic in dimidio inferiore insigniter inaequalis, supra in sinum profundiorum quam in priore excisus, infra truncatus et leviter concavus, cum latere inferiore in angulum non rotundatum coniunctus. — A latere exteriori inferiore pars tibialis apice in latere exteriori processu simili atque in *O. lineato nigripalpi* ornata videtur (fig. 7). — Desuper adspectae partis tibialis latus exterius in medio fere dente ornatur lato et ad ipsum apicem dente angusto et acuto.

Stemma stemmati praecedentium simillimum, modo conductor emboli deorsum non prominet (an constanter?) et processus corneus ad eius latus interius situs apicem eius fere attingit. Rostrum laminae tarsalis longitudine stemma aequat, neque eo circiter $\frac{1}{3}$ brevius est ut in prioribus.

Facile crediderim fabricae variae palporum supra prolatae differentias quasdam in epigynis respondere, imo differentias tales vidisse videor; pars media postica epigynae modo insigniter altior est quam partes laterales (? in *Oxyope lineato typico* et *nigripalpi*), modo parum supra eas elevata (? in *O. l. occidentali*), modo insigniter elongata (? in *typico*), modo brevis (? in *nigripalpi* et *occidentali*); quoniam tamen feminam adultam *O. lineati occidentalis* unicam modo vidi et quoniam non satis mihi certum est feminas, quas *nigripalpi* et *occidentali* subiunxi, revera ad eos pertinere, rem in medio relinquendam censeo.

Salticus Simonii n. sp.

Tab. XXI, fig. 14, 15, 21, 24, 28.

Mares huius speciei (fortasse etiam feminae) insigniter variant staturâ. Exemplorum maximi et minimi, quae vidi, *cephalothorax* 2·3 et 1·7 mm longus est, 1·5 et 1·12 latus, area oculorum ante 1·16 et 0·97, pone 1·13 et 0·99 lata¹⁾, quadrangulus oculorum 0·84 et 0·65 longus. *Mandibulae* exempli maximi 1·7, *palporum* pars femoralis 1·15. patellaris 0·52 longa, 0·2 lata, pars tibialis supra 0·29,

¹⁾ Area oculorum exempli maximi itaque pone angustior, exempli minimi paullulo latior quam ante!

cum processu 0·45 longa¹⁾, prope apicem (una cum processu) 0·29 lata, tarsalis 0·58 longa, 0·26 lata; femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

pedum	I.	1·23,	0·71,	0·91,	0·74,	0·48 (unguiculis exclusis),
"	II.	1·03,	0·58,	0·61,	0·58,	0·42,
"	III.	1·03,	0·52,	0·68,	0·68,	0·50,
"	IV.	1·26,	0·58,	0·81,	0·78,	0·52 mm longa.

Exempli minimi *mandibulae* 0·8, *palporum* pars femoralis 0·58, patellaris 0·32 longa, 0·19 lata, tibialis supra 0·16, cum processu 0·32 longa¹⁾, prope apicem 0·24 lata, pars tarsalis 0·42 longa, 0·22 lata; internodia

pedum	I.	0·78,	0·48,	0·53,	0·45,	0·32,
"	II.	0·68,	0·42,	0·42,	0·35,	0·29,
"	III.	0·81,	0·39,	0·45,	0·48,	0·34,
"	IV.	0·94,	0·44,	0·61,	0·44,	0·36 mm longa.

Abdomen exempli maximi 2·4 longum, 1·5 latum, minimi 1·8 lg., 1·0 lt.

Mandibulae magis anteriora versus quam deorsum et quam foras directae, triplo longiores quam latiores, a parte interiore superiore visae leviter angustatae apicem versus et leviter sursum curvatae, a parte exteriori superiore visae paullulo sigmoides: in parte basali foras, in apicali interiora versus curvatae, fere laeves, ad sulcum unguicularem dentibus evidentioribus duobus armatae, inferiore mediocri, intus et anteriora versus directo, anteriora versus curvato, basi unguis paullulo propiore quam denti altero, qui in margine sulci superiore, circiter in $\frac{2}{3}$ longitudinis mandibulae situs est, multo minor, rectus, cum mandibulâ angulum rectum format; denticulus tertius minutus non procul ab apice maxillae in mandibulâ intus cernitur; unguis fere longitudine mandibulae, basi exceptâ leviter et fere aequabiliter incurvatus, paullulo sursum flexus, circiter in $\frac{3}{4}$ basalibus crassitudine paene aequali et paullo obscurior quam in parte apicali, quae aequabiliter angustata est; inter partes has unguis in latere corpori mandibulae opposito paullulo angulatus est. Exempli minimi mandibulae a parte interiore su-

¹⁾ Corpus partis tibialis aequae longum atque processus in exemplo minimo, $\frac{5}{9}$ longius quam processus in exemplo maximo!

periore visae fere rectae, apicem versus insigniter angustatae, dens sulci unguicularis inferior circiter in $\frac{3}{5}$ mandibulae situs, unguis circiter $\frac{2}{5}$ apicales attenuatae. — *Palporum* pars tibialis (fig. 14) ab imo visa longior quam processus suus, latere interiore sigmoidi, exteriore in arcum aequabilem coniuncto cum latere exteriore processus, qui modice et aequabiliter incurvatus, basi anteriora versus et paullo foras, apice anteriora versus et intus directus, a basi usque ad apicem aequabiliter angustatus, apice (qui paullulo ante $\frac{1}{4}$ laminae tarsalis pertinet) acutus videtur; in exemplo minimo pars tibialis subter paullo brevior quam processus suus, latere interiore leviter et aequabiliter fere arcuato, apex processus $\frac{1}{3}$ laminae tarsalis attingit saltem. — A latere visus processus tibialis (fig. 21) anteriora versus et paullo sursum directus, leviter deorsum curvatus, lateribus circiter in $\frac{2}{3}$ basalibus parallelis, tum latere inferiore in angulum obtusum fracto et denique cum latere superiore in angulum acutum, summo apice obtusiusculum et paullulo sursum curvatum coeunt; dente evidentiore in parte interiore concavâ sito caret processus tibialis. Lamina desuper visa anguste ovata, paullo obliqua, apice late rotundato truncata. Rostrum laminae tarsalis breve, circiter $\frac{1}{7}$ longitudinis modo occupans. Stemma (fig. 15) sub partem tibialem non productum, a latere visum subter leviter modo convexum, apicem versus planum, ab imo visum duplo longius quam latius, paullo oblique ovatum, in latere exteriore anteriore longe oblique truncatum et emarginatum, in eodem latere paullulo pone medium lobo parvo obtuso corneo auctum; in spinam desinit stemma nigram complanatam, oblongo triangularem, anteriora versus et paullo foras, sub rostrum laminae tarsalis directam; cui spinae et alveolo interiectus est processus alter, etiam complanatus et anteriora versus et foras directus, pallidior et brevior, apice in latere exteriore oblique truncatus.

Maris humefacti *cephalothorax* niger aut rufo-fuligineus areâ oculorum nigrâ; *mandibulae* nigrae aut rufo-umbrinae, *sternum* nigrum aut fuligineum, *labium* nigrum aut umbrinum, *maxillae* labio plus minusve pallidiores; *palpi* et *pedes* flavido-albi aut pallide-fulvi, illorum partes trochanterica et femoralis infuscaetae aut maximam partem subnigrae, lamina tarsalis non aut non multo obscurior quam pars tibialis, pedum femora subnigra apice pallida, patellae, tibiae, metatarsi basi nigro annulata, annulo tibiarum valde lato, dimidiam longitudinem internodii occupanti aut etiam latiore. *Abdomen* modo

nigrum subter paullo pallidius, picturâ evidentiore carens, modo supra vittâ ornatum obscure umbrinâ, valde latâ, inaequali, utrimque ter incisâ, ceterum pallidius umbrinum, in lateribus ventris vittâ pictum albidâ diffusâ, totam longitudinem occupanti; *mamillae* nigrae aut fuligineae.

Exemplorum, quae in manibus habeo, plus minusve detritorum, *cephalothorax* desiccatus limbo albo, modice lato cingitur, facies usque ad oculos una cum intervallo oculorum mediorum dense albo pilosa est, dorsum partis cephalicae squamis pallide fulvis, subpellucidis dense tectum, maculis albis mediocribus tribus: ad marginem suum anticum medium et ad marginem posticum oculorum posteriorum ornatum aut etiam inter oculos seriei 2-ae et 3-ae albo squamosum; dorsum partis thoracicae squamis angustioribus, pallide fulvis, subpellucidis, aut ex parte saltem albis tectum; latera cephalothoracis disperse fulvo pilosa. *Mandibulae* squamis carent. *Palporum* pars femoralis in dimidio apicali dorsi et lateris exterioris, partes patellaris et tibialis supra, lamina tarsalis in parte basali albo squamosae; *pedes* supra in partibus pallide coloratis etiam squamis albis tecti. *Abdomen* (detritum) supra album, vittâ mediâ valde latâ, utrimque ter incisâ, fulvo squamatâ, mediocriter modo definitâ (?) ornatum videtur; latera abdominis supra squamis laetè fulvis aut fulvo-fuligineis, infra cum lateribus ventris squamis albis tecta; pars media ventris squamis carere videtur.

Femina.

Cephalothorax 2.0 mm longus, 1.28 latus. *Quadrangulus oculorum* rectangulus, 1.13 latus, 0.74 longus. *Mandibulae* directae, 0.7 longae, transverse, sat crasse sed diffuse rugosae, sulco unguiculari pone dente uno forti armato. Femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

<i>pedum</i>	I.	0.87,	0.55,	0.52,	0.44,	0.34,
"	II.	0.78,	0.48,	0.42,	0.42,	0.31,
"	III.	0.87,	0.48,	0.48,	0.55,	0.39,
"	IV.	0.97,	0.55,	0.61,	0.70,	0.41 mm longa.

Abdomen 2.5 longum, 1.6 latum. *Epigyne* (fig. 28) parum indurata, pone in medio in angulum parvum, latum, acutum excisa, ad eum impressione parvâ, margine recurvato ante finitâ instructa, foveâ ornata mediocriter profundâ, usque ad marginem posticum extensâ, sed in parte anteriore tantum bene definitâ, 0.32 longâ, paullo pone marginem anticum 0.27 latâ, ante late truncatâ angulis late

rotundatis, margine antico in medio mediocriter expresso, obtuso, pallido, in angulum latum fracto; in utraque parte anticâ laterali foveae margo eius corneus, niger, tenuis, acutus, supra fundum foveae paullo prominens, arcum format pulchre aequabiliter incurvatum, pone usque fere ad dimidiam foveae longitudinem pertinentem; in parte posteriore fovea sensim vadosior et angustior fit, in utroque latere margine finitur lato, obtuso, magis in longitudinem quam in transversum directo, non incurvato. Orificia receptaculorum seminis in ipsis angulis anticis foveae sita, margine commodum dicto occulta, quum ab imo adspicitur epigyna; in angulis his initium capiunt vittae umbrinae, per cutem translucentes (manifesto aditus ad receptacula), retro et paullulo modo intus directae, late itaque inter se remotae, marginem posticum epigynae attingentes, hic incrassatae, intus curvatae et inter se coniunctae, denique anteriora versus flexae et evanescentes (fig. 24).

Feminae (cuius exempla duo tantum vidi, alterum valde detritum, alterum aetate confectum) humefactae *cephalothorax* niger, *mandibulae* fulvae basim versus obscuriores, *sternum* nigrum, *palpi* et *pedes* flavido-albi aut pallide ferruginei, modo concolores, modo pedes maculis nigris ornati prope apicem in latere postico femorum anteriorum et in latere utroque femorum posteriorum et in basi patellarum utrimque, in basi tiliarum et metatarsorum nigro annulati aut maculati saltem. *Abdomen* supra nigrum, in dorsi latere utroque maculis pallidioribus tribus obliquis, parum perspicuis ornatum paullo ante medium et in dimidio posteriore, subter avellaneum, parte mediâ ventris colore fuligineo suffusâ.

Exempli feminini aetate confecti *cephalothorax* totus cum facie et intervallis oculorum anticorum dense isabellino-albo, *abdomen* pallide fulvo squamatum, picturâ evidentiore nullâ. Alterius exempli, detriti, facies et latera *cephalothoracis* albo squamata, in horum parte superiore squamae immixtae pallide fulvae, *abdomen* supra latera versus et in lateribus albo squamatum.

Incolit haec species Galliam meridionali-orientalem (Alpes-Maritimes: Menton, leg. Rev. Cattaneo), Italiam septentrionalem (Lombardia: Brescia, leg. Rev. Cattaneo), Istriam (Pola, leg. Dr. Ciaston), Insulas Diomedas (S. Domino, leg. Cel. Dr. Cecconi).

Salticus Simonii imprimis affinis videtur *Saltico coniuncto* (E. Sim.), cuius marem Cel. E. Simon benigne mihi communicavit. Pro-

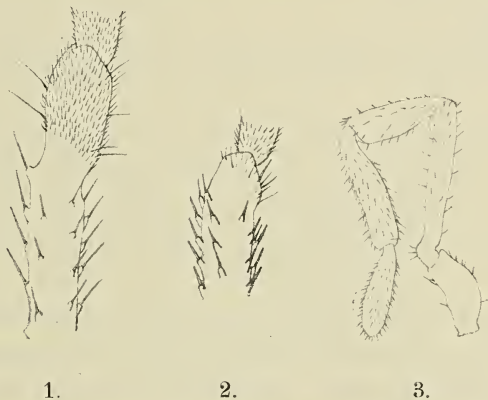
cessus tibialis *S. coniuncti* tamen longius oblique truncatus est et emarginatus, apice deflexus, neque paullulo sursum curvatus ut in *S. Simonii*. Epigynae *Saltici Simonii* simillima est nonnunquam epigyna *Saltici mutabilis* Luc., sed orificia receptaculorum seminis in hac specie (fig. 25) paullo longius distant a margine antico foveae, margines foveae in parte posteriore incurvati tubera formant humilia plus minusve transversa, inter se sulco parum lato distincta, epigyna prope marginem posticum foveolis duabus ornatur. (Cfr. figuram 12 b in „*Araneae Hungariae*“, vol. 1, tab. 1).

Cel. E. Simon, qui precibus meis benigne indulgens marem *Saltici Simonii* examinavit, speciem hanc sibi ignotam declaravit.

Dicranolasma diomedium n. sp.

Femina.

Truncus 4·0 mm longus (illuvie adeo tectus, ut sculptura et indumentum extricari non possint), abdomine 2·0, laminis oculigeris



1. *Dicranolasma opilionoides* (L. Koch), pars apicalis metatarsi II a latere visa.
2. *Dicranolasma diomedium* n. sp., eadem pars.
3. Eiusdem speciei palpus dexter.

coniunctim 0·98 latis. *Mandibularum* articulus basalis dorso insigniter inaequali, in parte apicali maiore in tuber elevato latum, obtusum, subter prope medium serie transversâ papillarum piligerarum trium et in latere exteriori papillâ quartâ apici paullo propiore instructus. *Palporum* pars trochanterica supra 0·32 longa, prope apicem in latere inferiore exteriori papillâ piligerâ modice altâ instructa, ceterum subter in dimidio basali prope medium pilo tuberculo humillimo innato ornata; pars femoralis 0·53 longa, patellaris

0·37 longa, a latere visa prope apicem 0·13 crassa, a basi medium versus leviter incrassata, ceterum crassitudine fere aequali; tibialis 0·44 longa, 0·097 crassa, paullulo sursum curvata, tarsalis 0·32 longa, 0·089 crassa, paullo clavata, latere inferiore maximam partem plane recto, superiore leviter convexo in longitudinem. Trochanter, femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

<i>pedum</i>	I.	0·35,	1·0,	0·52,	0·61,	0·94,	0·36,
"	II.	0·35,	1·94,	0·71,	1·52,	1·70,	0·83,
"	III.	0·32,	0·91,	0·52,	0·71.	1·13,	0·36,
"	IV.	0·45,	1·33.	0·61,	1·0,	1·64,	0·48 mm longa.

Femora I a latere visa ca. 0·35 mm, una cum papillis dorsualibus ca. 0·48 alta. Metatarsorum II pars apicalis, papillis destituta, modice deflexa, a latere visa subcylindrata et aequae circiter longa atque crassa. Tarsorum I articuli 4, II 4, III 4 aut 5 (3-o et 4-o parum inter se distinctis), IV 5. Articuli tarsorum II: 0·16, 0·09, 0·195, 0·38 mm longi.

Mas ignotus.

Unicum exemplum lectum est in insulâ S. Domino.

A *Dicronalasmatis* Europaeis ad hoc tempus descriptis differt *D. diomedaeum* tarsi II ex internodiis quatuor solum compositis, praeterea a *D. scabro* (Herbst) et *D. opilionoide* (L. Koch)¹⁾ (alia non novi) formâ metatarsorum II, quorum pars apicalis in his speciebus vix (in *D. scabro*) aut paullulo modo deflexa, multo longior quam crassior et leviter clavata est. *Dicranolasmatis hirti* Loman, quod Sumatram insulam probabiliter incolit, cuiusque tarsi II etiam e quatuor articulis constant, statura paullo minor et pedum longitudo paullo alia videtur.

¹⁾ Huius speciei descriptio in Verh. zool. bot. Gesellsch. Wien, 1867, p. 883. prolata, manifesto erroribus typographi vitiata est: pedes I et III aequaliter longi, IV longiores quam II, hi 1 mm solum longiores quam I describuntur.

IX. Araneae in Terra Tshuktshorum a Cel. Podnorski lectae.

Coryphaeus (?) mendicus (L. Koch).

Tab. XXI. fig. 11, 16, 17, 18, 19.

Erigone mendica L. Koch. 1879. Arachniden aus Sibirien und Novaja Semlja cet. (K. Svens. Vetensk. Akad. Handl., v. 16, n. 5) p. 52, t. 2, f. 7.

E generibus *Erigonearum* a Cel. E. Simonio in Histoire naturelle des Araignées, ed. 2, admissis, *Erigone mendica* magis quam cum reliquis cum *Neriena* (Blackw.) E. Sim. (*Stylothorace* Bertk.) convenire videtur, differt tamen a *Stylothoracibus* veris insigniter fabricâ partium genitalium, quâ in re mas saltem *Linyphieis* similior mihi videtur quam *Erigoneis*. A *Stylothoracibus* itaque seiungendam censeo *Erigonam mendicam* et fortasse generi *Coryphaeo* F. Cambr. adscribendam, cum cuius specie typicâ (*C. glabricipiti* F. Cambr. = *Gongylidio distincto* E. Sim.) mas *E. mendicae* formâ palporum satis mihi convenire videtur. Metatarsi IV carent trichobothrio in *E. mendicâ* et in *C. distincto*, in *Stylothoracibus* veris contra eo ornantur. A *Hilairâ*, inter cuius synonyma recepit *Coryphaeum* Cel. E. Simon (l. c., p. 701), *E. mendica* et *C. distinctus* differunt tibiis IV aculeo uno solum armatis et tibiis I setâ reliquis pilis longiore et fortiore in latere antico non ornatis.

Descriptionem *Coryphaei mendici* paullo supplendam censeo.

Femina.

Cephalothorax 1.05 mm longus, in parte latissimâ 0.80, sub serie secundâ oculorum, quae 0.34 longa est, 0.48 latus; dorsum partis cephalicae cum dorso partis thoracicae in angulum valde latum quidem et late rotundatum, sed manifestum coniunctum, pone paullulo concavum, ceterum paullo convexum, evidenter supra punctum summum oculorum mediorum posticorum elevatum. Series *oculorum* posterior leviter procurva, anterior paullulum sursum curvata; oculi postici inter se spatiis subaequalibus, quam diameter parum aut non maioribus remoti; medii antici circiter $\frac{3}{4}$ posticorum diametro aequantes, inter se ca. radio, a lateralibus fere diametro remoti; area oculorum mediorum pone fere diametro oculi latior quam ante et aequae lata ac longa, parum longior quam clypeus sub eâ altus. *Sternum* omnium subtilissime reticulatum. *Palpi* carent unguiculo, eorum pars tibialis prope apicem in latere interiore setis fortiori-

bus 2, pars tarsalis in latere eodem 2.1 (2.2?), in exteriore 1 instructa. Femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

<i>pedum</i>	I: ca. 0.72,	0.29,	0.62,	0.58,	0.40,
	II: 0.68,	0.27,	0.58,	0.55,	0.39,
	III: 0.65,	0.26,	0.50,	0.53,	0.36,
	IV: 0.89,	0.27,	0.81,	0.74,	0.45 mm longa.

Femora supra pone basim modice incrassata; tibiae sex anteriores aculeis 1.1, posticae aculeo 1, in tibiâ I et II quam pili parum, in III et IV evidenter crassioribus; aculeus tibiae IV eius diametro paullo longior; trichobothrium metatarsorum sex anteriorum paullo pone medium situm, metatarsi IV nullum. Pedum unguiculi principales dentibus instructi multo minoribus quam pars unguiculi apicalis, quae inermis et longa est. *Abdomen* cute molli tectum, 1.5 longum. *Epigyna* (fig. 11) paullulo supra planum ventris elevata, cornea, transverse elliptica fere, pone latissime rotundato-truncata et paullo inaequalis, 0.31 lata, 0.16 longa, pone praerupta, ceterum in transversum et in longitudinem modice convexa; ad ipsum marginem anticum epigyna foveâ ornatur oblongâ, ca. 0.045 longâ, valde profundâ (adeo, ut fundus difficiliter conspiciatur), pone vero, in parte praeruptâ, sulcis duobus profundis. inter se paene parallelis et spatio ca. 0.065 lato, in longitudinem levissime sulcato, remotis; sulci hi anteriora versus in partem sublibratam epigynae producti minus profundi fiunt, intus curvantur et in foveolas abeunt transverse fere prope mediam epigynam positas, inter se modo ca. 0.03 remotas; sulci et foveolae ante et in lateribus carinâ humillimâ, diffusâ, recurvatâ definiuntur, intus autem tubere etiam humillimo diffuso distinguuntur.

M a s.

Cephalothorax 1.0 mm longus, 0.78 latus, sub serie secundâ oculorum, quae 0.35 longa est, 0.48 latus. Dorsum partis cephalicae paullulo modo sinuatum. *Oculi* postici medii inter se paullo minus quam diametro, a lateralibus circiter diametro remoti. *Mandibulae* in latere exteriore striis plus quam 20 instructae; palporum pars femoralis prope basim intus denticulo corneo armata. Pars patellaris *palporum* 0.26 longa, 0.12 lata, lateribus fere parallelis; pars tibialis desuper visa in utroque latere 0.18 longa, basi 0.09, apice 0.19 lata, apicem versus in latere exteriore rotundato-, in interiore campanulato-dilatata, a latere visa in parte latissimâ 0.22, basi ca. 0.06

crassa, supra subterque subito incrassata; margo apicalis partis huius valde inaequalis (fig. 17), supra in parte exteriori prope medium in processum productus ca. 0.085 longum, elongato conicum, anteriora versus et paullo foras directum, leviter sursum curvatum, in latere interiore supra processu ornatus compresso 0.065 longo, latiore quam longiore, rotundato-triangularem, a priore sinu lato, rotundato distincto, in latere exteriori superiore in lobum productus brevior, late triangularem, obtusum, a processu superiore incisurâ mediocriter modo latâ distinctum, subter prope medium dente parvo triangulari obtuso ornatus. Lamina tarsalis 0.32 longa, 0.24 lata, desuper visa latere interiore paene recto, exteriori cum apicali paullo inaequaliter rotundato, revera margine interiore toto insigniter concavo, exteriori pone medium late, non profunde exciso, inter sinum hunc et basim modice dilatato in lobum, qui supra finitur carinâ sublibratâ, pone optime expressâ, ante evanescenti. Secundum partem posteriorem carinae huius, quae pone in marginem basalem exteriori laminae tarsalis abit, lamina tarsalis sulco profundo ornatur, ceterum autem aequaliter convexa est. Paracymbium medioere, subplanum, apicem versus aequaliter angustatum, fortiter curvatum, apice obtusiusculo retro fere directo. *Stemma* valde inaequale; quum ab imo adspicitur pars tarsalis (fig. 16), basim stemmatis et partem lateris exterioris dimidiam saltem anfractus primus bulbi occupat, oblique positus, corneus, mediocriter crassus; anfractus secundus bulbi in parte exteriori anteriore conspicitur, in longitudinem fere directus, oblongus, paullo compressus, in parte apicali parum induratus et paullo scaber; „pars terminalis“ totam fere partem interiorem stemmatis (apice excepto, ubi pars quaedam bulbi, profunde sita, conspicitur) tegit; ad marginem stemmatis posticum interiorem desinit ea in angulum rectum fere, rotundatum, a quo anteriora versus et foras extenditur usque ad marginem apicalem exteriori stemmatis, ultra quem paullo prominet; ab angulo dicto pars terminalis in longitudinem profunde impressa est; partes eius marginales non impressae processus duos formare videntur basi inter se coniunctos, ultra mediam stemmatis longitudinem pertinentes, corneos; horum interior fere anteriora versus directus, a basi modice latâ apicem versus insigniter dilatatus, apice paullo oblique truncatus, triangularis itaque; processus alter basi foras et paullo anteriora versus et deorsum directus, procurvus, a latere interiore visus (fig. 18) calcar imitat longum, gracile, prominens. A medio

fere angustata est „pars terminalis“, in latere interiore fere aequaliter quidem, in exteriore autem in sinum excisa valde latum, profundum, apice calcaris commemorati terminatum, in dimidio apicali inaequalis, magnam partem in longitudinem excavata, in parte interiore carinâ corneâ, acutâ, longitudinali, apicem non attingenti, ornata; apex „partis terminalis“ dentis instar triangularis, acuti, cornei, subpellucidi. ultra anfractum secundum bulbi prominet in parte stemmatis apicali exteriore. *Pedum* anticorum tarsi omnium levissime fusiformes. Internodia

pedum	I:	0.73,	0.26,	0.55,	0.53,	0.44,
„	II:	0.68,	0.24,	0.52,	0.50,	0.40,
„	III:	0.60,	0.24,	0.47,	0.48,	0.39,
„	IV:	0.81,	0.26,	0.73,	0.71,	0.47 mm longa.

Abdomen ca. 1.3 longum, ca. 1.0 latum, cute molli tectum.

***Lycosa Podhorskii* n. sp.**

Tab. XXI, fig. 20, 23, 29.

Femina similis *Lycosae atratae* Thor. (*L. camtschadalicae* Kulcz.), *L. argenti* Kulcz.¹⁾ cet., a *Lycosa argenti* formâ epigynae (fig. 20) distincta: fovea epigynae 0.65 mm longa, in parte anteriore ca. 0.18, in posteriore 0.55 lata, in illâ mediocriter modo, in hac insigniter profunda, pone aperta, ceterum optime definita margine corneo, in parte anteriore paullo elevato. acutiusculo, in posteriore obtuso, in parte posticâ in tuber latum incrassato. Pars foveae anterior paullo longior quam latior, lateribus subparallelis; circiter in $\frac{1}{3}$ longitudinis fovea lateribus fortiter rotundatis primo subito dilatata est, tum angustata, pone (in margine postico epigynae) 0.3 lata. Septo dimidiatur fovea epigynae peculiari: aequae atque foveae margines elevato, in parte anteriore ca. 0.07 lato, cum margine antico foveae connato; e parte anteriore foveae restant itaque sulci modo duo, paralleli, aequae circiter atque septum lati; ubi fovea latior fit, etiam septum dilatatur in lamellam rhombicam, lateribus concavis, ca. 0.3 latam; anguli laterales lamellae huius, acuti, fere in mediâ longitu-

¹⁾ Cfr. Résultats scientifiques de l'Expédition polaire Russe en 1900—1903, sous la direction du Baron E. Toll: Kulczyński, Araneae et Oribatidae expeditionum Rossicarum in insulas Novo-Sibiricas annis 1885—1886 et 1900—1903 susceptarum.

dine foveae siti sunt, angulus posticus extenuatus, angustior quam septi pars antica, usque ad apicem posticum septi extenditur, sulco profundo utrimque optime distinctus a partibus lateralibus septi, quod mox pone angulos laterales lamellae dictae iterum sensim aequabiliter latius fit usque ad marginem posticum epigynae. Dimidium posterius septi itaque e partibus tribus optime distinctis constare videtur, mediâ angustâ, ut anterior pars septi pallide coloratâ, et e lateralibus semiovatis fere, convexis, corneis, badiis. In pariete postico epigynae pars media septi pallida ventrem versus triangulariter dilatata est. In epigynâ ab imo visâ praeter partes septi descriptas, sublibratas, partes quaedam laterales parvae, profundius sitae conspiciuntur, compressae, ab angulis lateralibus lamellae mediae versus fundum foveae retro et intus descendentes.

Cephalothorax 3·8 mm longus, 2·8 latus, parte cephalicâ sub oculis posticis 1·55 latâ. *Tibiarum* anteriorum armatura paullo mutabilis; constantes sibi videntur aculei 2.2.2 subter siti et aculeus in dimidio apicali lateris antici positus, cum aculeis duobus lateris antici inferioris basi propioribus seriem obliquam formans; ceterum tibiae hae in dimidio basali lateris antici et in dimidio basali et apicali lateris postici modo aculeis singulis ornantur, modo inermes sunt; praeter aculeos subter sitos metatarsi I plerumque ante aculeo 1, II ante 1.1, I pone 0, II pone 1 aut 0 instructi. Femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

pedum	I:	2·45,	1·2,	1·95,	1·95,	1·42,
„	II:	2·45,	1·2,	1·8,	1·95,	1·42,
„	III:	2·45,	1·12,	1·8,	2·32,	1·42,
„	IV:	3·45,	1·35,	2·77,	3·9,	1·95 mm longa.

Abdomen (post partum, corrugatum) 3·8 longum, 2·6 latum. — Ceterum in formam feminae ea quadrant, quae l. c. de *Lycosâ argenti* dicta sunt.

Humefactus *cephalothorax* castaneus aut fuligineo-niger, vittis ornatus tribus fulvis aut pallide luteis, quarum media lateralibus plerumque paullo obscurior est, ubi sulcum medium continet, aequae circiter lata atque pedum metatarsi, posteriora versus leviter angustata, ante partem cephalicam plerumque modo attingens, raro in eam producta quidem, sed hic parum expressa et diffusa, saepius ante in ramos divisa duos, in impressionibus cephalicis sitos, obliquos itaque, modo breves, modo usque ad vittas laterales productos;

nonnunquam dorsum partis cephalicae in medio fere inter oculos et partem thoracicam pari macularum pallidarum, parvarum, inter se proximarum, tamquam parte vittae mediae abruptâ ornatum, ceterum obscure coloratum. Vittae pallidae laterales aequae circiter atque vitta media latae, a margine cephalothoracis circiter dimidiâ latitudine suâ remotae, marginibus paullo inaequalibus, ante fasciâ concolore clypeum occupanti coniunctae; nonnunquam tamen clypeus in lateribus solum pallide coloratus est, sub oculis autem plus minusve infuscatus. *Mandibulae* fulvae, in parte apicali circiter dimidiâ modice infuscae margine apicali pallido, nonnunquam sub clypeo lineis duabus brevibus inaequalibus et in latere antico exteriore lineâ longiore, partem inferiorem obscure coloratam attingenti, fuliginis, pictae. *Sternum* rufo-umbrinum aut nigro-fuligineum. *Labium* colore sterno, *maxillae* mandibulis similes. *Palpi* et *pedes* cum parte inferiore coxarum fulvi, apicem versus infuscati; palporum pars femoralis supra fusco vittata et in lateribus maculata, pars patellaris plerumque in lateribus prope basim fusco maculata, partes tibialis et tarsalis infuscae aut etiam basi fusco annulatae; pedum femora supra utrimque umbrino aut nigro inaequaliter vittata aut etiam secundum medium lineata, in lateribus inaequaliter fusco vittata praesertim in dimidio basali. vittis plus minusve evidenter in annulos dilatatis binos, prope basim et prope medium sitos, etiam in femorum latere inferiore plus minusve conspicuos. Patellae et tibiae annulis carent, colore umbrino suffusae supra vittis pallidioribus binis ornantur. Saepe tota haec pedum pictura parum expressa est aut maximam partem deleta. *Abdomen* (corrugatum) supra obscure umbrinum aut fuligineum, subter pallidius, in dimidio anteriore dorsi ornatum vittâ lanceolatâ pallidiore, nigro marginatâ, non semper distinctâ; mamillae obscure umbrinae, ventre evidenter aut non multo obscuriores.

Desiccatae feminae *cephalothorax* fuliginosus, eius vittae albae, pars cephalica supra fortasse fulvo pilosa (exempla nostra medio-criter conservata sunt). *Abdomen* supra obscure umbrinum aut fuligineum, vittâ lanceolatâ albâ in dimidio anteriore dorsi pictum, ceterum maculis albis carere videtur; venter umbrinus aut umbrinocinereus, eius color in colorem dorsi sensim abit. *Pedes* annulis et maculis e pube formati evidentioribus carent.

M a s.

Cephalothorax 3·5 mm longus, 2·7 latus, fronte 0·72 latâ. Desu-

per adspecti *oculi* seriei 2-ae ne radio quidem ab angulis faciei remoti videntur. inter se non multo minus quam diametro distant. *Palporum* pars patellaris 0·73 longa, 0·52 lata, tibialis 0·65 longa, basi 0·32, prope apicem 0·55 lata, lamina tarsalis 1·33 longa, 0·78 lata, rostro (cuius pars quaedam apice stemmatis tegitur) 0·45 longo, apice unguiculo instructo. *Stemmatis* pars basalis valde crassa, a latere exteriori visa altior quam lamina tarsalis (fig. 29); margo apicalis partis huius (si sinus lamellam characteristicam continens negligitur) ab imo visae in angulum fractus obtusum, cuius apex in parte interiore situs, a lineâ mediâ paullo remotus est, crus interius exteriori brevius, amba aequaliter obliqua; sinus lamellam characteristicam continens profundus; lamella characteristica parva, e sinu parum excedens, tuber potius dicenda corneum nigrum, triquetrum, quum a latere exteriori inferiore adspicitur, inaequilaterum, latere postico longiore quam anteriora, horum interiore brevior quam exterius, angulis interioribus rotundatis. exteriori in dentem complanatum acutiusculum desinenti, inter angulos leviter excavatum. Quum a latere adspicitur stemma, lamella characteristica nusquam ultra marginem eius prominet. Embolus, in latere interiore pone partem basalem initium capiens, basi latus, a basi subito angustatus, ceterum gracilis, foras et paullulo retro directus, leviter sinuatus in palpo ab imo viso, a fronte adspectus evidentius sinuatus: in dimidio apicali leviter deorsum curvatus, apice modice sursum flexus, in parte apicali latiusculus. Pars apicalis stemmatis fere tota cornea, insigniter inaequalis, prope marginem exteriori medium stemmatis dente ornata fortî corneo, oblique compresso, foras et deorsum directo, oblongo, apice obtusiusculo. Femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

<i>pedum</i>	I:	2·3,	1·2,	2·0,	2·2,	1·5,
"	II:	2·3,	1·1,	1·8,	2·1,	1·4.
"	III:	2·3,	1·05,	1·75,	2·4,	1·35.
"	IV:	3·0,	1·25,	2·6,	3·65,	1·85 mm longa.

Abdomen (corrugatum) 3·2 mm longum, 2·2 latum.

Maris humefacti vittae *cephalothoracis* multo minus quam in femînâ evolutae, mediocriter modo conspicuae; *mandibulae* badiae aut fere fuligineae, margine apicali fulvo et vittâ fulvâ in dorsi dimidio superiore ornatae. *Pedum* femora fortius et latius infuscata, ita, ut plerumque fuliginea aut nigra, vittis fulvis binis supra, singulis

in lateribus, inaequalibus et interruptis ornata dici possint. *Palporum* pars femoralis supra umbrina aut fuliginea, obsolete modo pallidius maculata, pars patellaris paullo pallidior, tibialis patellari paullo obscurior, lamina tarsalis fuliginea.

Mas desiccatus vestigio modo vittae mediae albae in declivitate posticâ *cephalothoracis* (fortasse etiam in dorso partis thoracicae) ornari, vittis albis lateralibus carere videtur; *abdomen* eius similem in modum atque in feminâ pictum. *Palpi* pube albâ carent.

***Lycosa subsolana* n. sp.**

Tab. XXI, fig. 26.

Femina similis et affinis *Lycosae sibiricae* Kulez.¹⁾, differt ab eâ staturâ maiore et formâ epigynae.

Cephalothorax 3·8 mm longus, 3·1 latus, fronte 1·4 latâ (aut minor: 3·4 longus, 2·6 latus). *Oculi* antici aequales; oculi seriei secundae non totâ diametro remoti; area oculorum posteriorum aequae longa atque ante lata. *Mandibulae* pone basim in latere antico interiore setâ reliquis multo crassiore sive aculeo longo gracili instructae (ut in *Lycosâ sibiricâ*). Femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

pedum	I.	3·1,	1·4,	2·8,	2·6,	1·4,
	IV.	3·9,	1·5,	3·4,	5·2,	2·0 mm longa.

Aculei in latere postico inferiore tibiaram I et II 6 aut 5 tantum. *Abdomen* (exempli aetate confecti) 3·3 longum. Fovea *epigynae* similis quidem atque in *Lycosâ sibiricâ*, sed pars eius anterior multo latior quam in illâ, pars posterior ad sulcum valde profundum, angustum redacta; epigyna itaque non foveâ e partibus duabus compositâ, sed foveâ a margine postico epigynae callo crasso, sulco profundo dimidiato, distincta describenda est. Fovea 0·94 (aut 0·81) lata, 0·32 longa, triplo fere itaque (aut plus duplo saltem) latior quam longior. triangularis fere, angulis lateralibus late rotundatis, margine antico medio in lingulam brevem, latam (basi ca. 0·3 latam), producto; callus, quo fovea pone definitur, ca. 0·3 crassus, convexus. sulco dimidiatus, cuius parietes valde praerupti in partes adiacentes calli sensim abeunt, ab eis nullo angulo distincti. — Ceterum inspiciatur descriptio *Lycosae sibiricae* l. c.

¹⁾ Résultats scientifiques de l'Expédition polaire Russe en 1900—1903 cet.

Cephalothorax humefactus fuligineo-niger, vestigio vittae mediae pallidioris parum perspicuo ornatus; *sternum* fuligineum; *mandibulae* bediae aut fuligineae, *maxillae* obscure umbrinae, labium nigricans. *Pedum* coxae subter umbrinae, basi fulvo maculatae, reliquae eorum partes et palpi fere colore cephalothoracis, annulis pallidioribus parum aut mediocriter expressis ornati; femorum annuli terni (prope basim, prope medium, prope apicem), patellae basi et apice plus minusve annulatae, tibiae annulis binis: prope medium et prope apicem, metatarsi etiam binis: in dimidio basali et in apicali picti. *Abdomen* umbrino nigrum, subter paullo pallidius; *mamillae* nigrae.

Desiccatae araneae cephalothorax niger, maculis albidis parum perspicuis: mediâ in angulo inter dorsum et declivitatem posticam (in exemplis integris fortasse vittâ mediâ abbreviatâ) et lateralibus ternis, a margine paullo remotis, supra pedes II et III et IV ornatur. *Pedum* annuli pallidi pilis albidis tecti. *Abdomen* supra fuligineum, maculis e pilis albis formatis pictum: ad marginem anticum medium et in lateribus dorsi utrimque circiter 4; subter abdomen sordide album est. (Abdomen amborum exemplorum, quae vidi, aetate confectorum, contractum et corrugatum est).

Mas ignotus.

Fortasse *Lycosa* haec non species propria sed subspecies modo *Lycosae sibiricae* est.

Tarentula hirtipes Kulcz.

Tab. XXI, fig. 22, 27.

Tarentula hirtipes Kulczyński, Araneae et Oribatidae expeditionum Rossicarum in insulas Novo-Sibiricas annis 1885—1886 et 1900—1903 susceptarum. (Résultats scientifiques de l'Expédition polaire Russe en 1900—1903 cet., fasc. 7 — nondum editus).

Femina, quae huic speciei adscribenda videtur, paullo maior est quam exemplum l. c. descriptum; eius *cephalothorax* 6.4 mm longus, 5.0 latus; femur, patella, tibia, metatarsus, tarsus

pedum I.	4.4,	2.2,	3.2,	3.2,	2.2.
„ IV.	5.1,	2.3,	4.1,	5.1,	2.6 mm longa;

abdomen (corrugatum) 6.8 longum, 5.0 latum; *epigynae* (manifesto etiam corrugatae) pars anterior pone profunde impressa, tubercula prope medium sita parum manifesta, lamella postica in longitudinem sulcata, partibus lateralibus depressis.

M a s.

Cephalothorax 5·6 mm longus, 4·4 latus, parte cephalicâ sub oculis posticis 2·4 latâ. *Oculi* medii antici (eorum „corneae“) inter se non multo plus quam radio, a lateralibus paullo minus quam radio, ab oculis seriei secundae non totâ diametro, a margine clypei paullo longius quam diametro remoti. Series secunda oculorum ne radio oculi quidem latior quam antica, eius oculi ca. $\frac{2}{3}$ diametri inter se distantes; area oculorum posteriorum ca. $\frac{1}{3}$ latior pone quam ante, aequae circiter longa atque ante lata; oculi seriei 2-ae ca. $\frac{1}{5}$ maiores (diametro) quam postici, ab eis ca. $\frac{9}{8}$ diametri remoti. *Mandibulae* ca. 2·0 longae, ungue inermi. *Palporum* pars patellaris 1·15 longa, 0·68 lata, tibialis 0·87 longa, basi 0·55, prope apicem 0·71 lata, lamina tarsalis 1·8 longa, 1·03 lata, rostro 0·45 longo, inermi. *Stemmatis* (fig. 22) pars basalis recte fere et valde oblique truncata, margine apicali magis in longitudinem quam in transversum directo. Lamella characteristicâ ab imo visa subtriangularis, basi 0·44 lata, latere antico 0·48, exteriore 0·24 longo, illo in dimidio basali in angulum valde latum fracto; angulus apicalis lamellae huius in dentem productus est valde compressum, paullo oblique positum (basi foras et paullo retro directâ), deorsum et paullo foras directum, longiorem quam latiore, triangularem, modice incurvatum, apice acutum, quum a fronte simulque paullo a latere exteriore adspicitur (fig. 27). Internodia

peditum I.	4·0,	1·9,	3·0,	3·5,	2·2,
„ IV.	4·6,	2·0,	3·5,	4·9,	2·4 mm longa.

Abdomen (corrugatum) 5·3 longum, 4·1 latum.

Cephalothorax humefactus fuligineo-niger, vittâ mediâ pallidiore ornatus parum manifestâ, oculos non attingenti, in parte cephalicâ aequae circiter atque area oculorum latâ, inter partem hanc et thoracicam constrictâ, ubi sulcum medium continet, latitudine circiter femorum latitudinem aequanti, posteriora versus angustatâ. *Sternum* et mandibulae obscure badia; *coxae* sterno parum modo pallidiores; *palpi* et *pedes* badii, illorum pars tibialis modice, tarsalis insigniter infuscata, pedes picturâ evidentiore carent. *Abdomen* supra subterque cinerascens-fuligineum, picturâ evidentiore nullâ.

Exemplum nostrum non parum detritum est. *Cephalothorax* desiccatus vittâ mediâ albidâ et maculâ albidâ supra basim palporum sitâ, a margine cephalothoracis remotâ ornatur, maculis albidis su-

pra pedes sitis caret. *Mandibularum* et *palporum* color pilis parum mutatus. *Pedes* pilis pallide coloratis abunde quidem ornati, sed pili hi annulos evidentiores non formant, in exemplo nostro saltem. *Abdominis* dorsum ex parte et latera fuligineo-nigra, dorsum vittâ ornatur fulvo- et cinerascenti-albidâ, valde inaequali, parum definitâ; in parte anteriore vitta haec totam fere latitudinem dorsi occupat et vestigium vittae mediae includere videtur similis atque in *Tarentulis* non paucis aliis, in latere utroque prope medium dentatae, pone truncatae, colore modo paullo purius albo et ex parte marginibus. obscuris a partibus adiacentibus distinctae; in parte posteriore color albidus, male definitus, circiter dimidiam modo latitudinem dorsi occupat, in parte posticâ verum modo femora pedum latitudine aequat; pone vittam mediam anticam triangulum nigricans, apice anteriora versus directum vidisse videor. Latera abdominis albedo variegata, supra saltem, praesertim in parte anteriore. Venter cinerascenti umbrinus.

Stemma huius speciei nullâ re evidentiore differre videtur a stemmate *Tarentulae hirtae* Kulcz.; nihilominus *Tarentulam hirtipedem* a *T. hirtâ* speciem distinctam esse censeo propter palpos et pedes breviores in illâ quam in hac: pars tibialis palporum *T. hirtipedis* insigniter brevior est quam pars patellaris, tibia cum patellâ IV paullulo brevior quam cephalothorax, *Tarentulae hirtae* partes palporum patellaris et tibialis aequali sunt longitudine, cephalothorax evidenter brevior quam tibia cum patellâ IV.

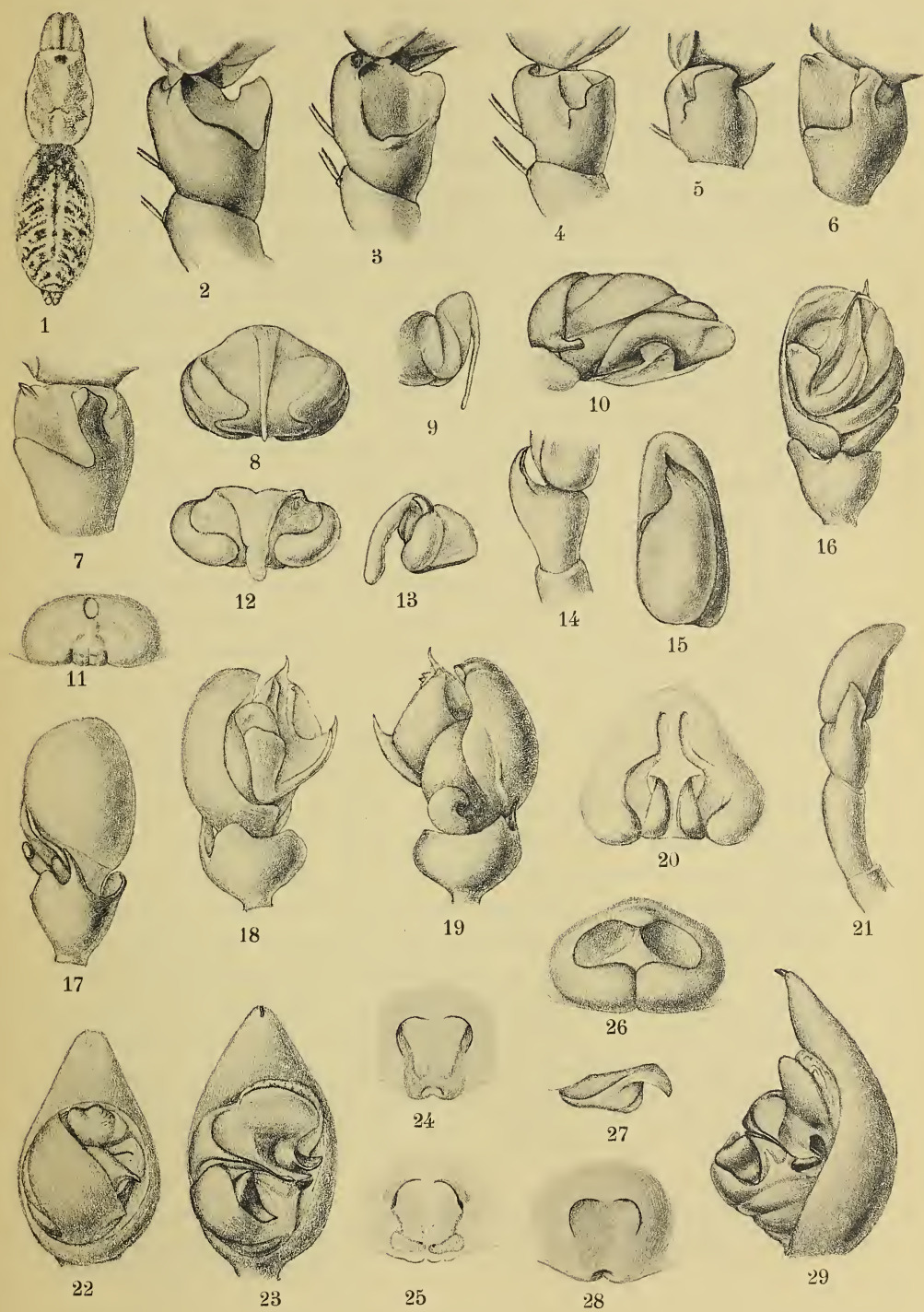
Explicatio tabulae.

1. *Nemesia Cecconii* Kulcz.
2. *Oxyopes lineatus* Latr. *typicus*, palpi dextri maris pars tibialis a latere exteriori visa ($\times 52$).
3. *Oxyopes lineatus* Latr. *nigripalpis* Kulcz., palpi dextri maris pars tibialis a latere exteriori visa ($\times 52$).
4. *Oxyopes lineatus* Latr. *occidentalis* Kulcz., palpi dextri maris pars tibialis a latere exteriori visa ($\times 52$).
5. *Oxyopes lineatus* Latr. *occidentalis* Kulcz., palpi dextri maris pars tibialis a latere inferiore exteriori visa ($\times 52$).
6. *Oxyopes lineatus* Latr. *nigripalpis* Kulcz., palpi dextri maris pars tibialis a latere inferiore exteriori visa ($\times 52$).
7. *Oxyopes lineatus* Latr. *typicus*, pars tibialis palpi dextri maris a latere inferiore exteriori visa ($\times 52$).
8. *Cyclosa Sierrae* E. Sim., epigyna ab imo visa ($\times 37$).
9. *Cyclosa Sierrae* E. Sim., epigyna a latere dextro visa ($\times 37$).

10. *Cyclosa Sierrae* E. Sim., pars tarsalis palpi dextri maris a latere exteriore visa ($\times 29$).
11. *Coryphaeus mendicus* (L. Koch), epigyna ab imo visa ($\times 66$).
12. *Cyclosa conica* (Pall.), epigyna ab imo visa ($\times 37$).
13. *Cyclosa conica* (Pall.), epigyna a latere sinistro visa ($\times 37$).
14. *Salticus Simonii* Kulcz., pars tibialis palpi dextri maris a latere inferiori visa ($\times 37$).
15. *Salticus Simonii* Kulcz., pars tarsalis palpi dextri maris a latere inferiori visa ($\times 52$).
16. *Coryphaeus mendicus* (L. Koch), maris partes tibialis et tarsalis palpi sinistri a latere inferiore simulque paullulo ab interiore visae ($\times 66$).
17. *Coryphaeus mendicus* (L. Koch), maris partes tibialis et tarsalis palpi sinistri desuper simulque paullulo a latere exteriore visae ($\times 66$).
18. *Coryphaeus mendicus* (L. Koch), palpi sinistri maris partes tibialis et tarsalis a latere interiore visae ($\times 66$).
19. *Coryphaeus mendicus* (L. Koch), palpi sinistri maris partes tibialis et tarsalis a latere exteriore visae.
20. *Lycosa Podhorskii* Kulcz., epigyna ($\times 29$).
21. *Salticus Simonii* Kulcz., palpi dextri maris partes patellaris, tibialis, tarsalis a latere exteriore visae ($\times 29$).
22. *Tarentula hirtipes* Kulcz., palpi sinistri maris pars tarsalis ab imo visa ($\times 20$).
23. *Lycosa Podhorskii* Kulcz., palpi sinistri maris pars tarsalis ab imo visa ($\times 29$).
24. *Salticus Simonii* Kulcz., epigyna humefacta ($\times 37$).
25. *Salticus mutabilis* H. Luc., epigyna humefacta ($\times 37$).
26. *Lycosa subsolana* Kulcz., epigyna ($\times 20$).
27. *Tarentula hirtipes* Kulcz., lamella characteristicam palpi sinistri maris a fronte simulque paullo a latere exteriore visa.
28. *Salticus Simonii* Kulcz., epigyna ($\times 37$).
29. *Lycosa Podhorskii* Kulcz., palpi sinistri maris pars tarsalis a latere exteriore visa ($\times 29$).

33. MM. A. KARPINSKI et BR. NIKLEWSKI. Wpływ związków organicznych na przebieg nitrifikacji w kulturach nieczystych. (*Über den Einfluß organischer Verbindungen auf den Verlauf der Nitrifikation in unreinen Kulturen*). (*De l'influence de la matière organique sur la nitrification dans les cultures impures*). Memoire présenté par M. M. Raciborski m. c.

Die Fähigkeit der Nitrifikationsorganismen, sich auf anorganischer Nährlösung zu entwickeln, wurde von Winogradsky und Omeliansky schon bei Isolierung dieser Bakterien festgestellt; die anorganische Nährlösung wurde als geeignetes Mittel angesehen,



die erwähnten Organismen von anderen möglichst getrennt zu beobachten.

Später haben beide Autoren das Verhalten der Nitrifikationsorganismen organischen Verbindungen gegenüber zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht ¹⁾. Die Versuche wurden mit Reinkulturen von Nitrit- und Nitratbakterien angestellt. Da unsere Versuche sich nur auf Nitritbakterien beziehen, so wollen wir uns nur mit den darauf bezüglichen Untersuchungen befassen.

Winogradsky und Omeliansky kommen auf grund der Versuche, die sie an zwei aus Petersburger und Pariser Erde isolierten Reinkulturen anstellen, zu folgenden Ergebnissen: Glukose und Pepton heben in 0.2%-iger Konzentration die Nitrifikation vollständig auf, während eine Lösung von 0.025% deren Entwicklung verzögert. Asparagin in 0.05% Lösung verzögert den Prozeß, in 0.5%-iger Konzentration bleibt die Nitritreaktion schwach. Natriumazetat in einer Konzentration von 0.5% beeinflußt die Erscheinung nicht, bei 1—1.5% läßt sich eine Verzögerung wahrnehmen. Eine ähnliche Wirkung übt das Natriumbutyrat aus. Bei Glyzerin wird in einer Konzentration von 0.1—0.2% keine hemmende Wirkung bemerkt, nur in 0.05%-iger Kultur tritt eine Verspätung ein. Ähnlich bleibt auch der Harnstoff ohne nachweisbare Wirkung. Mistdekot übt bisweilen eine günstige Wirkung aus, in anderen Fällen macht sich kein Einfluß bemerkbar. Fleischbrühe zeigt sich nur in stärkerer Konzentration schädlich.

Da also die Autoren keine einzige organische Verbindung fanden, welche eine günstige Wirkung ausgeübt hätte, dagegen Pepton, Glukose und Asparagin in so niedriger Konzentration eine deutliche Hemmung zeigten, wie sie bei den kräftigsten, antiseptischen Mitteln beobachtet wird, so wurden die Resultate dahin formuliert, daß organische Substanzen auf Nitritbakterien hemmend wirken.

Ein so entschiedenes Resultat der exakten Versuche der beiden Forscher mußte überraschen, zumal da aus der älteren Literatur durchaus nicht hervorging, daß der Nitrifikationsvorgang unter dem Einflusse organischer Substanzen eine nennenswerte Schwächung erführe. Es war ja bekannt, daß vom 15. bis zur Mitte des 19.

¹⁾ S. Winogradsky und V. Omeliansky: „Über den Einfluß der organischen Substanzen auf die Arbeit nitrifizierender Mikroben“. Zentralblatt für Bakter. Abt. II, Bd. V, 1899, S. 329.

Jahrhunderts eine ganze Reihe von Versuchen zur Produktion des Salpeters gemacht wurde¹⁾, bei denen man ohne Ausnahme neben guter Erde und Kalk auch Abfälle verwandte, die doch alle reich an organischen Substanzen, sowohl tierischer wie pflanzlicher Herkunft sind und die man mit Harn, Jauche etc. begoß. Dabei zeigte sich der Salpeter schon nach einigen Wochen. Es ist schwer anzunehmen, daß die Nitrifikation dort in Gegenwart löslicher, organischer Verbindungen nicht hätte eintreten sollen. Auch finden wir in der älteren Literatur keine Beobachtungen darüber, daß etwa in humusreicher Erde der Nitrifikationsvorgang schwieriger von statten ginge als in armen Böden. Es stand daher die Verallgemeinerung der Resultate, zu der Winogradsky und Omeliansky bezüglich der im Boden herrschenden Verhältnisse gekommen sind, mit der Erfahrung der Praxis in einem gewissen Widerspruch. Die Autoren charakterisieren die hohe Empfindlichkeit der im Boden lebenden Nitrifikationsbakterien gegen organische Substanzen in folgender Weise²⁾: „Denn um den zu frühen Anfang der Oxydation des Ammoniaks zu verhindern, ehe die gärungsfähigen Substanzen zerstört sind, tritt die hohe Empfindlichkeit des Nitritmikrobiums gegen diese Substanzen in Tätigkeit. Vollkommen in ihrer Entwicklung und in ihrer Tätigkeit gelähmt, erwarten seine Keime die Zerstörung dieser Substanzen durch andere Mikrobien. Erst dann beginnt ihre Vermehrung und ihre Tätigkeit, anfangs sehr schwach, und erreicht einen bedeutenden Grad erst nach einiger Zeit“. „Was die Gefahren der Denitrifikation betrifft, so sind sie nicht groß, weil eben die Denitrifikatoren ihre Wirkung nur auf Kosten der organischen Substanzen ausüben können, welche beim Beginn der Salpeterbildung schon zerstört sind“. Diese Bemerkungen sind auf grund der vorher zitierten Versuche gemacht; und doch spielen unter den dem Boden zugefügten, organischen Substanzen Harnstoff, Urin, Mistdekokt die Hauptrolle, Stoffe, welche auch in den exakten Versuchen Winogradskys und Omelianskys keine nennenswerte Hemmung hervorriefen. Was die Glukose und das Pepton anbetrifft, so sind die in den Versuchen verwandten Mengen, wiewohl im Vergleich mit den in den bakteriologischen Nährlösungen üblichen Quantitäten gering, doch nicht unbeträchtlich im

¹⁾ Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik, von Dr. O. Tiele; Zeitschr. für die ges. Staatswissenschaft, Ergh. XV.

²⁾ a. a. O. S. 439.

Vergleich mit den Mengen organischer Substanzen, die sich in Kulturböden gewöhnlich finden. Fruchtbare Humuserde enthält, wie bekannt, äußerst geringe Mengen von löslicher, organischer Substanz¹⁾. Wir konnten uns überzeugen, daß der Wasserauszug einer Komposterde, welche durch Schütteln der Erde bei Zimmertemperatur hergestellt wurde, nach Verdampfen nur 0.04% organische Substanz ergab. In einem anderen Falle gab ein Boden, welcher durch Verbrennen mit Chrom-Schwefelsäure 3.64% CO₂ lieferte, durch Kochen bei 1 Atm. Überdruck einen Extrakt, welcher 0.02% organische Substanz (auf die Erdmenge berechnet) enthielt. Wenn wir annehmen, daß ein nasser Boden 20% Wasser enthält, so könnte im besten Falle, d. h. falls die ganze Menge der in den Extrakten gelösten Substanzen in Lösung bliebe, die Bodenlösung 0.2% bzw. 0.1% organische Substanzen enthalten; der erste Boden ist dabei ungewöhnlich reich an organischen Substanzen. Von diesen wasserlöslichen Substanzen gehört wohl nur ein sehr geringer Teil der Reihe von Verbindungen an, zu denen Pepton oder Glukose gezählt werden. Vielmehr werden es hauptsächlich Humusstoffe sein. Derartige Wirkungen, wie sie Glukose und Pepton in Reinkulturen ausübten, werden wohl in der Natur nur selten vorkommen. Auch können die an Reinkulturen beobachteten Resultate nicht ohne weiteres auf die in der Natur herrschenden Verhältnisse übertragen werden, weil die längere Zeit hindurch in Kultur gehaltenen Bakterien ohne irgend welche organische Verbindungen doch eine gewisse, vom normalen Typus abweichende Lebensweise sich hätten aneignen können. Schließlich könnte auch das völlige Fehlen anderer im Boden vorkommenden Bakterien vielleicht nicht ohne Einfluß auf die Entwicklung der Nitrifikationsbakterien bleiben.

Mit Rücksicht auf die im Boden herrschenden Verhältnisse haben wir bei unseren Versuchen hauptsächlich geringe Quantitäten organischer Substanz, ferner derartige Verbindungen, wie sie im Boden vorkommen, berücksichtigt (Humusstoffe) und Kulturen verwandt, welche nicht lange im Laboratorium kultiviert waren; es kamen daher stets unreine Kulturen zur Verwendung.

Aussicht, auf diesem Wege eine Ergänzung zu den Resultaten Winogradskys und Omelianskys liefern zu können, gab uns

¹⁾ Aus den Analysen von Kozłowski, Leśniewski geht hervor, daß in der Humuserde ungefähr $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{2000}$ der Humussubstanzen in Wasser löslich ist.

eine Reihe von Beobachtungen, welche in den letzten Jahren gemacht wurden, und die uns davor warnen, die Resultate der exakten Versuche der beiden Autoren zu verallgemeinern, wenigstens in der Form, wie dies in die Literatur übergegangen ist.

Daß der Einfluß organischer Substanzen von den Kulturbedingungen abhängig ist, darauf weist Wimmer hin¹⁾, der gezeigt hat, daß Reinkulturen von Nitrifikationsbakterien in Sandkulturen weniger empfindlich sind als in Wasserkulturen. Die Erklärung Winogradskys und Omelianskys bezüglich der ausschließenden Wirkung, welche organische Substanzen Nitrifikations- und Denitrifikationsbakterien gegenüber ausüben, sind durch die experimentelle Prüfung Itersons nicht bestätigt worden²⁾, welcher zeigt, daß in einer Mischkultur von nitrifizierenden und denitrifizierenden Bakterien nicht so sehr organische Substanzen als vielmehr die Aeration dem einen oder dem anderen Prozesse das Übergewicht verleiht. Löhnis wendet sich gegen die Annahme, daß organische Verbindungen des Bodens den Nitrifikationsvorgang hemmend beeinflussen könnten³⁾. Insbesondere macht er geltend, daß Bodenextrakt die Nitrifikation sehr begünstigt. Dieselbe Beobachtung hat E. Gutzeit gemacht⁴⁾. Buhlert und Fickendey⁵⁾ stellen fest, daß die nitrifizierende Kraft verschiedener Böden sich annähernd dem Humusgehalt als proportional erweist, wobei die Frage allerdings offen bleibt, ob sie direkt vom Humusgehalt oder von einem anderen Faktor (z. B. dem Stickstoffgehalt) abhängt. Die umfangreichsten Untersuchungen über den Einfluß von Humusstoffen auf die Nitrifikation verdanken wir A. Müntz und E. Lainé⁶⁾. Diese Autoren haben festgestellt, daß

¹⁾ G. Wimmer: Beitrag zur Kenntnis der Nitrifikationsbakterien. Zeitschr. f. Hygiene und Infektions-Krankheiten, Bd. 48, 1904.

²⁾ G. van Iterson: Anhäufungsversuche mit denitrifizierenden Bakterien. Zentralbl. f. Bakt. XII, 1904, S. 106.

³⁾ F. Löhnis: Ein Beitrag zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung. Zentralbl. f. Bakt. II. Abt., XII, 1904, S. 463.

— Über Nitrifikation und Denitrifikation in der Ackererde. Zentralbl. f. Bakt. II. Abt., XIII, 1904, S. 712.

⁴⁾ E. Gutzeit: Einwirkung des Hederichs auf die Nitrifikation der Ackererde. Zentralbl. f. Bakt. II. Abt., XVI, 1906, S. 374.

⁵⁾ Buhlert u. Fickendey: Zur Methodik der bakteriologischen Bodenuntersuchung. Zentralbl. f. Bakt. II. Abt., Bd. XVI, 1906, S. 404.

⁶⁾ Comptes rendus, Bd. 142, S. 430, 1906. Rôle de la matière organique dans la nitrification.

Ammoniumhumat nicht schwerer nitrifiziert wird als Ammoniumsulfat. Nach 53 Tagen war in der Humatlösung mehr Stickstoff nitrifiziert als in der anorganischen Lösung. Ein Vergleich des Nitrifikationsvorganges im Boden von verschiedenem Humusgehalt wurde so angestellt, daß zu 1 kg Erde 1 oder 2 g Ammoniumsulfat zugesetzt wurde. Dabei wurde festgestellt, daß humusreiche Böden bedeutend besser nitrifizieren als humusarme. Jedoch bei weiterer Zugabe von Ammoniumsulfat in dem Maße, als er nitrifiziert wurde, schwanden die Unterschiede der Nitrifikationskraft, so daß die Autoren annehmen, daß die anfänglichen Unterschiede der Nitrifikationskraft auf eine größere Anzahl von Nitrifikationsorganismen in humusreichen Böden zurückzuführen seien.

Eine Bestätigung dieser Annahme wurde in folgendem Versuche gesucht. Eine humusreiche und eine humusarme Erde wurde sterilisiert und nach Zugabe von Ammoniumsulfatlösung wurde mit jeder der beiden Erden auf jede von ihnen die Impfung vorgenommen. In der Tat zeigten die mit der humusreichen Erde geimpften Proben in beiden Fällen eine lebhaftere Nitrifikation als die mit der humusärmeren geimpften. Doch aus dem Vergleich der 4 Proben geht hervor, daß die Nitrifikation auf humusreicherer Erde viel stärker vor sich geht als auf humusärmerer. Neben der Zahl der Nitrifikationsorganismen muß also noch ein anderer Faktor, der in der Beschaffenheit des Materials liegt, eine Rolle spielen, was unserer Meinung nach von den Autoren wenigstens in dieser Arbeit nicht genügend gewürdigt ist, da sie den günstigen Einfluß humusreicher Böden auf die Nitrifikation hauptsächlich in ihrem Gehalt an Keimen suchen. In einer zweiten Arbeit¹⁾ wird auf den außerordentlich günstigen Einfluß des Torfes auf die Nitrifikation hingewiesen. In dieser Arbeit wird besonders der hohe praktische Wert, den der Torf auf die Salpeterproduktion liefern könnte, betont, ohne daß auf die Ursachen dieser Erscheinung weiter eingegangen wird. Ebenso stellen P. E. Müller und Fr. Weis fest, daß Ammonsulfat bei Gegenwart von Kalziumkarbonat im Torf sehr gut nitrifiziert wird²⁾.

¹⁾ L'utilisation des tourbières pour la production intensive des nitrates. Comptes rendus 142, S. 1239, 1906.

²⁾ Über die Einwirkung des Kalkes auf Buchenrothumus, Naturwiss. Zeits. für Land- und Forstwirtschaft, V. Jg. S. 225, 1907.

II. Versuche mit Humat und Acetat.

Zu unseren Versuchen gebrauchten wir eine Nährlösung von folgender Zusammensetzung:

1 l enthielt 2·5 g Ammoniumsulfat,
 1 g Kaliumphosphat,
 0·5 g Magnesiumsulfat.
 Spuren von Chlorkalzium,
 Bas. kohlenst. Magnesia.

Eisensalze wurden also der Lösung nicht zugesetzt.

Da wir die Beobachtung machten, daß bei niedrigerem Ammoniumgehalt das Nitrit früher auftrat, so verdünnten wir die Lösung, gewöhnlich durch Zusatz von 65 ccm Wasser auf 10 ccm Lösung. Das Verdünnungsverhältnis ist überall in den Tabellen angegeben. Als Kulturgefäße dienten Erlenmeyerkölbchen von gleicher Größe, die Höhe der Flüssigkeitsschicht betrug ca 1·8 cm. Die Lösungen wurden bei 1 Atm. Überdruck sterilisiert und erst nach der Sterilisation wurde in Wasser aufgeschwemmtes, in Reagenzgläsern gesondert sterilisiertes Magnesiumkarbonat zugesetzt. Da es bisweilen vorkam, daß bei längerem Ausbleiben der Nitritreaktion die Menge des Ammoniaks, wie dies durch Nessler's Reagenz festgestellt wurde, zurückging, so wurde eine neue Menge von Nährlösung hinzugefügt, was jedesmal in den Tabellen bemerkt ist. Nach dem Grunde der Erscheinung, der wohl physikalischer Natur sein dürfte, wiewohl die Möglichkeit eines biologischen Vorganges hierbei nicht von der Hand zu weisen ist ¹⁾, wurde nicht näher geforscht. Impfungen mit Erde wurden in geringen Mengen (zirka 0·2 g) ausgeführt, aus Flüssigkeiten wurde nach dem Umschütteln mit 2 Platinösen geimpft. Der Beginn der Nitrifikation wurde mittels Diphenylamin festgestellt. In den Tabellen bezeichnet O das Ausbleiben der Diphenylreaktion, der Grad ihres Auftretens ist mit „schwach“, „mittel“, „stark“ angegeben. Bisweilen wurde eine Kontrolle mit Trommsdorff'schem Reagens (Zinkjodidstärkelösung) ausgeführt, doch wurde nie in den Fällen, wo mit Diphenylamin eine Reaktion beobachtet wurde, ein Ausbleiben der Jodreaktion verzeichnet. In einigen

¹⁾ Kaserer Hermann: Über einige Stickstoffbakterien mit autotropher Lebensweise; Zeitsch. f. d. landw. Versuchswesen im Österreich, 1907, Bd. V, S. 37.

Fällen wurde auch mit Nessler's Reagens die Gegenwart des Ammoniaks geprüft, was in der Tabelle bemerkt ist. Wiewohl die Luft unseres Laboratoriums reich an Nitriten ist, so sind doch von dieser Seite her Irrtümer ausgeschlossen. Zwar haben wir besonders in den an den Wandungen der Kölbchen haftenden Kondenswasser nachweisbare Mengen von Nitriten beobachten können, jedoch erst nach monatelangem Stehen zeigte die sterile Flüssigkeit selbst eine schwache Diphenylreaktion. Die Anwendung von Petrischalen, in denen die Menge des Kondenswassers beträchtlich ist, erwies sich daher in unserer Laboratoriumsluft für diese Zwecke als unzweckmäßig. Die sterilen Humusverbindungen erfahren spontan keine derartigen Zersetzungen, daß sie Nitrite oder Nitrate lieferten. Wir verwandten zu unseren Versuchen Kalium- oder auch Natriumhumat, welches aus Torf nach der Methode von Eghez hergestell und schließlich im Dialysator gereinigt war. Das Produkt war leicht in Wasser löslich. Die Kulturen wurden im Thermostaten von Roux bei 32·5° C gehalten. Als Ausgangsmaterial diente Komposterde, welche jedesmal derselben Stelle entnommen wurde.

Wir überzeugten uns, daß Impfungen mit geringen Mengen dieser Erde öfters fehlschlagen, wiewohl bei Anwendung größerer Mengen (50, 100 g) das Auftreten der Diphenylreaktion schon am 3. oder 4. Tage festgestellt werden konnte. Neben einer größeren Menge von Keimen war dadurch in die Kulturflüssigkeit eine gewisse Menge organischer Substanz eingeführt. Von einer solchen Kultur (Nr. 1) haben wir daher eine weitere Impfung auf folgende Nährlösung ausgeführt: 50 ccm Erdextrakt + 6·9 ccm Jauche + 50 ccm einer anorg. Nährlösung + MgCO_3 . Die Nährlösung enthielt 0·06 g N in Gestalt von NH_3 . Am 12. Tage, am 21. XI. 06, trat eine deutliche Nitritreaktion ein. Mit dieser Kultur (Nr. 2) wurde eine Reihe geimpft, welche den Zweck hatte, uns über den Einfluß verschiedener organischer Substanzen auf die Nitrifikation einer solchen unreinen Kultur zu orientieren. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

(Siehe Tab. I. Seite 604).

Die Impfkultur war also auf organischer Nährlösung gewachsen. Auf anorganische Lösung geimpft, konnten am 13. Tage die ersten Mengen von Nitriten festgestellt werden (Nr. 3); im Vergleich damit zeigt die Kultur mit Bodenextrakt (Nr. 4. 11) eine bedeutende

Tabelle I.

Nr.	Geimpft mit Nr. 2.	Nach Tagen Reaktion		
		schwach	mittel	stark
3	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	13	14	15
4	20 ccm Nährl. + 130 ccm Extrakt aus Kompost- erde + MgCO_3	3	5	6
5	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.06 g Na- Azetat + MgCO_3	6	—	7
6	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.12 g Na- Azetat + MgCO_3	9	10	11
7	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 1.2 g Na- Azetat + MgCO_3	0	0	0
8	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.1 g Harn- stoff + MgCO_3	10	11	12
9	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 1.0 g Harn- stoff + MgCO_3	—	—	44
10	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.02 g Rohr- zucker + MgCO_3	14	15	16
11	20 ccm Nährl. + 130 ccm Extrakt aus Kompost- erde + MgCO_3	2	3	4
12	20 ccm Nährl. + 130 ccm Extrakt aus Kompost- erde + 0.5 g Na-Azetat + MgCO_3	12	13	14
13	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.01 g Na- Humat + MgCO_3	7	8	13
14	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.05 g Na- Humat + MgCO_3	—	7	13
15	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.10 g Na- Humat + MgCO_3	6	7	8
16	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.01 g Ca lacticum + MgCO_3	8	—	9
17	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.05 g Ca lacticum + MgCO_3	—	—	41
18	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.01 ccm Butylazetat + MgCO_3	14	15	16
19	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.02 ccm Butylazetat + MgCO_3	14	15	16
20	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.01 ccm Äthylbutyläther + MgCO_3	14	15	16

Beschleunigung. Eine etwas schwächere Wirkung weisen die Humatlösungen auf (Nr. 13, 14, 15), doch ist noch der Unterschied gegen die anorganische Kultur scharf zu beobachten. Die Reaktion ist durchschnittlich am 7. Tage bemerkbar. Noch schwächer wirken Azetate, besonders mit Zunahme der Konzentration. Die Überwucherungen, insbesondere bei Nr. 7, machen sich in Form von Hautbildungen bemerkbar. Eine geringe Gabe von Kalzium lacticum (0.01 gr) übte eine günstige Wirkung auf die Nitrifikation aus.

Tabelle II.

Nr.	Geimpft mit Komposterde am 19/3	Nach Tagen Reaktion			Bemerkung
		schwach	mittel	stark	
21	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	25	26	27	1) 2) 3)
22	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	—	46	47	
23	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	17	—	18	
24	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	17	18	19	
25	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0005 g Na-Humat + MgCO_3	15	17	18	
26	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0025 g Na-Humat + MgCO_3	14	15	16	
27	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0025 g Na-Humat + MgCO_3	7	10	12	
28	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.05 g Na-Humat + MgCO_3	12	13	14	
29	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.25 g Na-Humat + MgCO_3	12	13	14	
30	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0005 g Na-Azetat + MgCO_3	0	0	0	
31	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0025 g Na-Azetat + MgCO_3	22	23	24	4)
32	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.025 g Na-Azetat + MgCO_3	13	14	15	
33	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.25 g Na-Azetat + MgCO_3	19	20	21	

1) Am 11/4 wurden wegen geringer Menge von NH_3 10 ccm Nährl. zugegeben.

2) Am 11/4 wurden wegen geringer Menge von NH_3 10 ccm Nährl. zugegeben.

3) Am 6/4 10 ccm Nährlösung zugegeben.

4) Am 12/4 NH_3 verschwunden, 10 ccm Nährl. zugegeben.

Was die übrigen organischen Verbindungen anbetrifft, so ist nichts bestimmtes über ihre Wirkung zu sagen.

Auf grund der obigen Versuchsreihe haben wir die weiteren Untersuchungen mit Humaten und Azetaten durchgeführt, da wir einen so unbestimmten Körper, wie es der Bodenextrakt ist, nicht zur weiteren Arbeit verwenden wollten. Es wurde daher mit etwas Komposterde eine Reihe von Kölbchen mit Humaten und Azetaten von verschiedener Konzentration geimpft.

(Siehe Tab. II. Seite 605).

Tabelle III.

Nr.	Geimpft mit Nr. 34 am 16/1	Nach Tagen Reaktion			Bemerkung
		schwach	mittel	stark	
36	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	42	—	—	
37	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	13	—	14	1)
38	20 ccm Nährl. + 130 ccm Extrakt am Komposterde + MgCO_3	—	10	11	2)
39	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.003 g Na-Humat + MgCO_3	9	10	11	3)
40	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.05 g Na-Humat + MgCO_3	—	7	8	4)
41	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.10 g Na-Humat + MgCO_3	—	7	8	5)
42	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.10 g Na-Humat + MgCO_3	—	10	11	6)
43	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.003 g Na-Azetat + MgCO_3	7	8	9	7)
44	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.003 g Na-Azetat + MgCO_3	10	11	12	8)
45	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.06 g Na-Azetat + MgCO_3	8	9	10	9)
46	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.06 g Na-Azetat + MgCO_3	8	9	10	10)

1) Nach 17 Tagen NH_3 0.

2) Nach 14 Tagen NH_3 0.

3) Nach 14 Tagen NH_3 0.

4) Nach 12 Tagen NH_3 0.

5) Nach 12 Tagen NH_3 0.

6) Nach 13 Tagen NH_3 0.

7) Nach 11 Tagen NH_3 0.

8) Nach 15 Tagen NH_3 0.

9) Nach 11 Tagen NH_3 0.

10) Nach 13 Tagen NH_3 0.

Die günstige Wirkung der Humate und Azetate tritt in diesem Versuche deutlich hervor, wiewohl allerdings die Kultur Nr. 30 mit 0 0005 gr Na-Azetat völlig fehlgeschlagen hat. Am besten wirkte 0·025 gr Na-Humat und Na-Azetat. Der fördernde Einfluß der beiden organischen Verbindungen könnte darauf beruhen, daß in den Kulturen mit organischen Verbindungen Organismen auftreten, welche organische Verbindungen brauchen und die ein stärkeres Nitrifikationsvermögen besitzen als die auf anorganischen Lösungen lebenden. Es kam also darauf an festzustellen, ob die auf organischen und anorganischen Lösungen lebenden Nitrifikationsbakterien identisch sind. Eine Isolierung von Reinkulturen versprach nicht mit aller Sicherheit Aussicht auf Erfolg, da man mit der Möglichkeit rechnen mußte, daß eine längere Kultur der Bakterien den Organismus in bezug auf seine Empfindlichkeit gegen organische Substanzen beeinflussen könnte. Wir haben daher den leichteren Weg gewählt und die Mischkulturen verschiedener Generationen in bezug auf ihr Verhalten organischen Verbindungen gegenüber geprüft.

Zu diesem Zwecke haben wir mit Kultur Nr. 3 eine anorganische Nährlösung von gleicher Zusammensetzung Nr. 34 und mit dieser, nachdem sie ein starkes Nitrifikationsvermögen gezeigt hatte, die Reihe der Tabelle III geimpft.

(Siehe Tab. III. Seite 606).

In ähnlicher Weise wurde aus der organischen Kultur Nr. 4 eine Impfung auf eine Nährlösung vorgenommen, welche folgende Zusammensetzung hatte: 20 cem Nährl. + 130 cem Wasser + 0·006 g Na-Azetat + MgCO_3 .

Nach starker Nitrifikation wurde eine Umimpfung auf eine Lösung vorgenommen, welche sich von der letzteren nur durch den Gehalt an Azetat (0·015 g) unterschied (Nr. 35). Mit dieser Kultur wurde die Reihe der Tabelle IV geimpft.

(Siehe Tab. IV. Seite 608).

Aus dem Vergleich der Resultate der beiden Tabellen erscheint uns der Schluß berechtigt, daß wir nicht mit einem Gemenge physiologisch verschiedener Bakterien zu tun haben, weil voraussichtlich nach der Kultur auf anorganischer Nährlösung zwei Generationen hindurch Nitrifikationsbakterien, wenn sie notwendig

Tabelle IV.

Nr.	Geimpft mit Nr. 35 am 7/1	Nach Tagen Reaktion			Bemerkung
		schwach	mittel	stark	
47	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	10	11	12	1)
48	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	9	10	11	2)
49	20 ccm Nährl. + 130 ccm Extrakt aus Komposterde + MgCO_3	6	7	8	3)
50	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.003 g Na-Humat + MgCO_3	—	4	5	4)
51	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.05 g Na-Humat + MgCO_3	—	4	5	5)
52	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.01 g Na-Humat + MgCO_3	—	4	5	6)
53	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.01 g Na-Humat + MgCO_3	—	5	6	7)
54	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.003 g Na-Azetat + MgCO_3	4	6	7	8)
55	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.003 g Na-Azetat + MgCO_3	4	5	6	9)
56	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.06 g Na-Azetat + MgCO_3	4	5	6	10)
57	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.06 g Na-Azetat + MgCO_3	4	—	5	11)

1) Nach 16 Tagen NH_3 0.7) Nach 8 Tagen NH_3 0.2) Nach 14 Tagen NH_3 0.8) Nach 10 Tagen NH_3 0.3) Nach 10 Tagen NH_3 0.9) Nach 8 Tagen MH_3 0.4) Nach 23 Tagen NH_3 0.10) Nach 8 Tagen NH_3 0.5) Nach 8 Tagen NH_3 0.11) Nach 8 Tagen NH_3 0.6) Nach 8 Tagen NH_3 0.

organische Substanzen brauchten, soweit eingegangen wären, daß die Nitrifikation eine bedeutende Verzögerung erlitten hätte. Und doch spricht das Auftreten der Nitrite durchschnittlich am siebenten bis achten Tage in den Nr. 39 bis 46 dagegen; es bedeutet im Vergleich mit den anorganischen Kulturen eine Beschleunigung des Nitrifikationsvorganges. Ähnlich hat auch die Kultivierung drei Generationen hindurch die Entwicklung der Nitrifikationsbakterien durchaus nicht ungünstig beeinflusst (Nr. 47, 48). Man könnte im

Vergleich mit der Kultur Nr. 3 eher von einer Stärkung der Kultur sprechen.

In beiden Tabellen sehen wir eine Beschleunigung der Nitrifikation auf Humaten und Azetaten, außerdem wurde hier die Beendigung der Nitrifikation festgestellt, wobei sich zeigte, daß der Verlauf der Nitrifikation durch die Gegenwart der organischen Verbindungen durchaus nicht geschwächt ist.

Soweit es auf diesem Wege möglich war, glauben wir nachgewiesen zu haben, daß die Nitrifikationsbakterien auf anorganischer Nährlösung mit denen auf organischer identisch sind.

Zugleich würde daraus hervorgehen, daß die Nitrifikationsbakterien auf anorganischer Nährlösung nicht die besten Lebensbedingungen hätten. Vollständiges Fehlen organischer Verbindungen ist eine anormale Bedingung mehr, unter der sich die Reinkulturen der Nitrifikationsbakterien gewöhnlich zu entwickeln gezwungen sind.

Tabelle V.

Nr.	Geimpft mit Nr. 23 am 10/4	Nach Tagen Reaktion			Bemerkung
		schwach	mittel	stark	
58	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	17	18	19	1)
59	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	0	0	0	2)
60	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0005 g Na-Humat + MgCO_3	26	27	28	3)
61	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0025 g Na-Humat + MgCO_3	0	0	0	4)
62	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.025 g Na-Humat + MgCO_3	13	14	15	
63	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.05 g Na-Humat + MgCO_3	10	11	12	
64	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.25 g Na-Humat + MgCO_3	7	8	9	
	Geimpft mit Nr. 23 am 26/4				
65	20 ccm Nährl. + 80 ccm Wasser + MgCO_3	0	0	0	
66	20 ccm Nährl. + 80 ccm Wasser + 0.25 g K-Humat + MgCO_3	5	6	7	

1) 2) 3) 4) Am 22/4 nochmals 10 ccm Nährlösung zugegeben.

Folgender Versuch scheint dafür zu sprechen. Kultur Nr. 23 schien uns schwach zu sein, am 17. Tage erst machte sich hier das Nitrit bemerkbar. Mit dieser Kultur wurde 5 Tage darauf folgende Reihe geimpft.

(Siehe Tab. V. Seite 609).

Die eine anorganische Kultur Nr. 58 zeigte auch wieder erst am 17. Tage die ersten Spuren der Nitrite, die andere Kultur schlug völlig fehl. Die geringeren Konzentrationen der Humate haben nicht viel gewirkt, wohl riefen aber stärkere eine nahnhaftige Beschleunigung hervor. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet, als die Impfung 16 Tage später mit zwei Kölbchen vorgenommen wurde (Nr. 65 und 66).

Einen Beitrag zur Erforschung der Ursachen der günstigen Wirkung der organischen Substanzen könnte vielleicht folgende Zusammenstellung liefern.

Tabelle VI.

Nr.		Geimpft mit Nr.	Beginn der Reaktion am Tage
1	20 ccm Nährl. + 100 g Komposterde + MgCO_3		4
2	50 ccm Nährl. + 50 ccm Extrakt aus Komposterde + 69 ccm Jauche + MgCO_3	1	11
3	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	2	13
34	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	3	27
67	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	34	13
68	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.06 g Na-Azetat + MgCO_3	67	14
69	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	68	5
70	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	69	9

Bei der Umimpfung auf eine anorganische Nährlösung zeigte sich bei 3 Generationen, daß merkliche Mengen an Nitriten sich am 13., 27., 13. Tage zeigen. Bei Umimpfung auf Azetatlösung tritt die Erscheinung auch erst am 14. Tage auf. Von dieser Kultur abgeimpft treten die ersten Mengen schon am 5. Tage und in der folgenden Generation am 9. Tage auf. Wenn also hier nicht irgend

welche Zufälligkeiten vorgekommen sind, die besonders in einer Mischkultur nicht ausgeschlossen sind, so wäre hier von einer gewissen Stärkung der Nitrifikationsorganismen infolge ihres Passierens durch eine organische Lösung zu reden.

Ferner könnte auf die Ursache der günstigen Beeinflussung der organischen Verbindung der Einfluß der Konzentration gewisses Licht werfen. Azetate und andere organische Verbindungen scheinen dazu wenig geeignet zu sein. Hierbei sind also lediglich die Versuche mit Humaten zu berücksichtigen, welche biologisch zu sehr widerstandsfähigen Körpern zu zählen sind. Schon aus Tabelle I ersehen wir, daß der Bodenauszug, der nur sehr geringe Mengen organischer Substanz enthielt, sehr fördernd auf die Nitrifikation wirkte. Die Humatlösungen zeigen, wie dies aus Tabelle I, III, IV zu ersehen ist, keine deutliche Abhängigkeit zwischen Wirkung und Konzentration. Nur Tabelle V scheint dagegen zu sprechen, aber sie unterscheidet sich von den übrigen Versuchsreihen dadurch, daß zur Impfung eine sehr schwache Kultur angewandt wurde.

Tabelle VII.

Nr.	Geimpft mit Nr. 27 am 4/4	Nach Tagen Reaktion			Bemerkung
		schwach	mittel	stark	
71	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	20	21	22	1)
72	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	20	21	22	2)
73	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	16	18	20	3)
74	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0005 g Na-Humat + MgCO_3	6	7	8	
75	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.0025 g Na-Humat + MgCO_3	9	11	12	
76	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.025 g Na-Humat + MgCO_3	9	11	12	
77	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.05 g Na-Humat + MgCO_3	6	—	7	
78	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + 0.25 g Na-Humat + MgCO_3	6	—	7	

1) 2) 3) Wegen geringer Menge von NH_3 , wurden am 15/4 10 ccm Nährlösung zugegeben.

Eine Impfung mit Kultur Nr. 27 auf die Reihe der Tabelle VII zeigt keinen bemerkenswerten Unterschied der verschiedenen Humatlösungen.

(Siehe Tab. VII. Seite 611).

Eine Humatlösung von 0.0005 g wirkt ebenso beschleunigend wie 0.25 g.

III. Versuche mit Pepton-Zucker.

Wiewohl Winogradzky und Omeliansky den hemmenden Einfluß des Peptons und des Zuckers unzweideutig nachgewiesen haben, so entschlossen wir uns doch, mit unseren unreinen Kulturen einige Versuche anzustellen, durch die wir festzustellen beabsichtigten, ob nicht etwa geringere Mengen dieser Körper eine vorteilhafte Wirkung auszuüben vermögen. Zu diesem Zwecke wurden aus Komposterde auf Humatlösung zwei Generationen (Nr. 79 und 80) kultiviert und mit letzterer eine Versuchsreihe geimpft, wie sie Tabelle VIII verzeichnet.

Tabelle VIII.

Nr.	Geimpft mit Nr. 80 am 19/3	Nach Tagen Reaktion		
		schwach	mittel	stark
81	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	7	8	9
82	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + MgCO_3	7	8	9
83	20 ccm Nährl. + 130 ccm Wasser + 0.05 g Na-Humat + MgCO_3	5	6	7
84	20 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + 0.001 g Pepton + 0.001 g Zucker + MgCO_3	6	—	8
85	20 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + 0.01 g Pepton + 0.01 g Zucker + MgCO_3	4	5	6
86	20 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + 0.025 g Pepton + 0.025 g Zucker + MgCO_3	5	—	6
87	20 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + 0.05 g Pepton + 0.05 g Zucker + MgCO_3	6	—	8

Es zeigte sich wider Erwarten eine günstige Beeinflussung geringer Pepton-Zuckermengen. Um den Einfluß dieser Körper auf weitere Generationen zu prüfen, wurden mit der anorganischen Kultur Nr. 81 und mit der Pepton-Zuckerkultur Nr. 85 die in Tabelle IX zusammengestellten Impfungen vorgenommen.

Tabelle IX.

Nr.	Geimpft mit Nr. 81 am 30/3	Nach- Tagen Reaktidn		
		schwach	mittel	stark
88	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasse + MgCO_3	9	—	10
89	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + MgCO_3	—	9	10
90	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.001 \text{ g Pepton} \\ 0.001 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	7	8	9
91	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.01 \text{ g Pepton} \\ 0.01 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	9	10	11
92	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.025 \text{ g Pepton} \\ 0.025 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	10	11	12
93	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.05 \text{ g Pepton} \\ 0.05 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	17	18	19
Geimpft mit Nr. 85 am 30/3				
94	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + MgCO_3	5	6	7
95	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + MgCO_3	5	6	7
96	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.001 \text{ g Pepton} \\ 0.001 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	5	6	7
97	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.01 \text{ g Pepton} \\ 0.01 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	4	5	6
98	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.025 \text{ g Pepton} \\ 0.025 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	6	7	8
99	10 ccm Nährl. + 50 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.05 \text{ g Pepton} \\ 0.05 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	11	12	13

In der Versuchsreihe, welche mit Nr. 81 geimpft war, zeigt sich die günstige Beeinflussung des Peptonzuckers schon bedeutend geschwächt. In der mit Nr. 85 geimpften Versuchsreihe wäre besonders hervorzuheben, daß die Impfungen auf anorganische Nährlösungen schon am 5. Tage Nitrite aufweisen, was im Vergleich mit den früheren Generationen als eine Stärkung der Kultur zu

bezeichnen wäre. In der dritten Generation dagegen scheinen sich die Verhältnisse bedeutend geändert zu haben. (Tabelle X).

Tabelle X.

Nr.	Geimpft mit Nr. 97 am 8/4	Nach Tagen Reaktion			Bemerkung
		schwach	mittel	stark	
100	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	13	14	15	
101	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	0	0	0	1)
102	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.001 \text{ g Pepton} \\ 0.001 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	15	16	17	2)
103	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.01 \text{ g Pepton} \\ 0.01 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	23	24	25	3)
104	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.025 \text{ g Pepton} \\ 0.025 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	0	0	0	4)
105	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.05 \text{ g Pepton} \\ 0.05 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	26	27	28	5)
Geimpft mit Nr. 89 am 12/4					
106	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	13	15	19	
107	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + MgCO_3	12	13	15	
108	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.001 \text{ g Pepton} \\ 0.001 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	22	24	25	
109	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.01 \text{ g Pepton} \\ 0.01 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	0	0	0	6)
110	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.025 \text{ g Pepton} \\ 0.025 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	0	0	0	7)
111	10 ccm Nährl. + 65 ccm Wasser + $\begin{smallmatrix} 0.05 \text{ g Pepton} \\ 0.05 \text{ g Zucker} \end{smallmatrix}$ + MgCO_3	0	0	0	8)

Die Impfungen mit der anorganischen Kultur Nr. 89 weisen darauf hin, daß der Organismus gegen Pepton-Zucker sehr empfindlich geworden ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse in der mit Nr. 97 geimpften Reihe. Es ist schwer, diese Erscheinungen mit Rücksicht auf die üppig entwickelte, heterotrophe Flora irgendwie zu deuten; die Möglichkeit der Änderung der Empfindlichkeit der Nitrifika-

1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) 8) Wegen geringer Menge von NH_3 , wurde am 22/4 10 ccm Nährlösung zugegeben.

tionsorganismen diesen Körpern gegenüber ist nicht von der Hand zu weisen.

IV. Schluß.

Aus obigen Versuchen dürfen irgendwelche Schlüsse bezüglich des Verhaltens von Nitritbakterien organischen Verbindungen gegenüber nicht gezogen werden. Es wurde nur beabsichtigt zu prüfen, inwieweit die an Reinkulturen gemachten Beobachtungen auf die in der Natur herrschenden Verhältnisse anzuwenden sind. Durch die Versuche sind wir zu der Überzeugung gelangt, daß verschiedene organische Verbindungen in niedriger Konzentration den Nitrifikationsvorgang in Mischkulturen deutlich begünstigen. Besonders zeigten sich außer Bodenauszügen Humate sehr wirksam, auch Azetate und einige andere Körper wirkten günstig, sogar Pepton und Zucker in geringen Mengen beschleunigten in den ersten Generationen die Nitrifikation. Der günstige Einfluß scheint nicht sehr von der Konzentration abzuhängen: äußerst geringe Mengen vermochten die Erscheinung sehr zu beschleunigen, besonders wurde dies an Humatlösungen festgestellt.

Über den Grund dieser Erscheinung auch nur Vermutungen aufzustellen, dürfte es vor der Hand nicht angebracht sein. Wir werden diese Frage nunmehr an Reinkulturen weiter verfolgen. Möglich ist es ja, daß das oben beschriebene Verhalten der Nitrifikation in Mischkulturen nur auf komplizierten Korrelationswirkungen verschiedener Organismen beruht.

Die Versuche wurden in der landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation Dublany ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. J. Mikułowski-Pomorski sprechen wir für das lebhafte Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, sowie für die erteilten Ratschläge den wärmsten Dank aus.

Dublany, den 29. Mai 1907.

34. MM. TAD. KOŹNIEWSKI et L. MARCHLEWSKI m. t. **Study nad chloro-
filem. (*Zur Chemie des Chlorophylls*). (*Études sur la chlorophylle*).**
(Planche XXII).

Im Anschluß an die früheren Studien Eines von uns über das Chlorophyll haben wir in letzter Zeit die Bearbeitung einzelner Chlorophyllderivate wieder in Angriff genommen. Die hier mitzuteilenden Forschungen sind zwar noch nicht abgeschlossen, da man sich aber auch von anderer Seite mit dem Problem des Chlorophylls beschäftigt, so glauben wir mit der Publikation der Resultate nicht zögern zu sollen, umsomehr da die von uns gemachten Beobachtungen auch für andere Forscher auf diesem Gebiet von Nutzen sein können.

Über die Umwandlung von Phylloxanthin unter dem Einfluß der Alkalien ¹⁾.

Nachdem wir gezeigt haben ²⁾, daß das aus *Ficus repens* isolierte Phylloxanthin nur unter jetzt noch unbekannten Bedingungen in Phyllocyanin umgewandelt werden kann, sofern dies überhaupt möglich ist, war es interessant zu untersuchen, welchen Umwandlungen dieses Phylloxanthin unter dem Einfluß von Alkalien unterliegen wird. Diese Untersuchung war um so mehr erwünscht, als bereits E. Schunck einige diesbezügliche Angaben machte ³⁾. Dieser Forscher bemerkte nämlich die Bildung eines roten Körpers, dem er keinen Namen beilegte. Die von uns erhaltene Substanz ist wahrscheinlich mit dem von Willstätter beschriebenen Phytorhodin identisch ⁴⁾. Eine Entscheidung dürfte allerdings erst durch einen direkten Vergleich beider Produkte herbeigeführt werden und Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits im Gange. Das zu diesem Versuche benutzte Phylloxanthin wurde auf bekannte Weise aus *Ficus-repens*-Extrakten dargestellt und mit peinlichster Sorgfalt von Phyllocyanin befreit. Es zeigte das bereits oft beschriebene

¹⁾ Vorgelegt in der Sitzung vom 4. März 1907.

²⁾ Biochemische Zeitschrift. **3**, 302 (1907).

³⁾ Proc. Roy. Society. Vol. 50, 310 (1891).

⁴⁾ Annalen der Chemie, **350**, 42 (1906).

vierbandige Spektrum und rötlich-braune Farbe in indifferenten Lösungsmitteln.

Die Behandlung mit Alkalien geschah in der Weise, daß Phylloxanthin in 90% Alkohol gelöst und dieser Lösung so viel Kalihydrat zugesetzt wurde, daß eine 6%-ige Konzentration entstand. Die Lösung wurde dann eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde sie mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt und schließlich mit Äther extrahiert. Der Äther nahm hierbei eine braune Farbe mit deutlichem roten Stich an. Um uns zu überzeugen, ob in dieser Lösung ein Gemisch vorliegt, haben wir versucht, nach dem Willstätterschen Verfahren¹⁾ eine Trennung zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde die ätherische Lösung zunächst mit 2% Salzsäure behandelt und wir überzeugten uns, daß sogar schon eine derartig schwache Säure einen Teil des Farbstoffs mit grüner Farbe zu extrahieren vermag. Der Intensität der Farbe der Lösung nach zu schließen, wird von 2% Salzsäure äußerst wenig Farbstoff aufgenommen. Eine 5% Säure nimmt bereits mehr auf, aber auch noch verhältnismäßig wenig, so daß eine Erschöpfung der ätherischen Lösung nur unter Anwendung einer großen Säuremenge erzielt werden könnte. Hingegen genügt zur Extraktion des rotbraunen Farbstoffes ein zweimaliges Durchschütteln der ursprünglichen ätherischen Lösung mit 10%-iger Salzsäure (auf 1 Vol. Ätherlösung $\frac{1}{3}$ Vol. Säure). In Äther bleibt ein grüner Farbstoff mit weit schwächeren, basischen Eigenschaften zurück, der weder von 15% noch von 20%-iger Salzsäure aufgenommen wird, sondern erst bei Behandlung mit 25% Salzsäure in letztere übergeht.

Die Fraktion in 10% Salzsäure wurde nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther aufgenommen. Hierbei entstand eine schöne, himbeerrote Lösung, die ziemlich stark rot fluoreszierte, während die grüne, salzsaure Lösung keine Spur von Fluoreszenz erkennen ließ. Nach der Verdunstung des Äthers blieb eine dunkelgrüne, beinahe schwarze, spröde Masse zurück, welche unter dem Mikroskop betrachtet zwar keine kristallinische Struktur erscheinen ließ, aber doch wohl in kristallinischem Zustande erhältlich sein wird. In spektroskopischer Hinsicht verhält sich die Substanz, welche vorläufig Phylloxanthrubin benannt werden mag, um ihren Ursprung

¹⁾ Annalen der Chemie, 350, 1 (1906).

zu kennzeichnen, der Muttersubstanz äußerst ähnlich. In dem weniger gebrochenen Teil bemerkt man, wie dies schon Schunck erkannt hat, vier Bänder, deren Lage durch folgende Wellenlängen charakterisiert wird: (Lösungsmittel Äther)

I	Band λ	— 664—642
II	„ λ	— 605—589
III	„ λ	— 570—550
IV	„ λ	— 533—507

Eine Teilung des ersten Bandes beim Verdünnen der Lösung, von welcher bei E. Schunck die Rede ist, konnten wir nicht beobachten, auch ist die Lage der Bänder eine ganz andere als diejenige, welche sich aus Schuncks Zeichnung ableiten läßt.

Bei direktem Vergleich des Phylloxanthins mit dem Phylloxanthrubin in spektroskopischer Hinsicht ergibt sich, daß die ersten Bänder im Rot beider Farbstoffe ungefähr die gleiche Intensität besitzen, Bänder II und III des Phylloxanthrubins ungefähr gleich stark sind, während das dritte Band des Phylloxanthins am schwächsten ist. Band IV des Phylloxanthins ist ebenso dunkel wie Band II, während das vierte Band des Phylloxanthrubins bedeutend dunkler ist. Bezüglich der relativen Lage ist zu erwähnen, daß das dritte Phylloxanthrubinband bedeutend breiter ist als das entsprechende Phylloxanthinband, während das IV-te Phylloxanthrubinband sich weiter nach dem Violett zu erstreckt als das vierte Phylloxanthinband. Das zweite Spaltungsprodukt des Phylloxanthins unter dem Einfluß der Alkalien hat ein ganz anderes Spektrum als das Phylloxanthrubin. Vorläufig mag es als Phylloxanthverdin bezeichnet werden. Die ätherische Lösung zeigt im Rot zwei Absorptionsbänder, ein sehr schwaches im Orange und ein dunkleres im blaugrünen Teil des Spektrums.

In Wellenlängen wird die Lage dieser Bänder, wie folgt, charakterisiert:

Band	I:	λ	— 746—699
„	II:	λ	— 675—625
„	III:	λ	— 609—586
„	IV:	λ	— 512—495

Nach der Intensität lassen sich die Bänder, wie folgt, ordnen:
I = II > IV > III.

Das Phylloxanthverdin scheint ein sehr indifferenter Körper zu sein; es besitzt nicht nur sehr schwach basische Eigenschaften, sondern überhaupt auch keine sauren, denn eine 10%-ige Natronhydratlösung vermag es seiner ätherischen Lösung nicht zu entziehen.

Ein eingehendes Studium dieser Körper, welches einen großen Aufwand von Zeit und große Mittel erfordern wird, hoffen wir demnächst durchführen zu können.

Verseifung des Äthylphyllotaonins.

Unter Phyllotaonin versteht E. Schunck eine Substanz, die aus Phyllocyanin durch Alkaliwirkung entsteht. Diese soll mit einem Produkt identisch sein, welches bei der Verseifung des sog. Phyllotaoninäthers gebildet wird. Letzteres entsteht aus dem Alkachlorophyll bei Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff. Die optischen Eigenschaften dieser Substanz hat Schunck genauer untersucht und hierbei sehr eigentümliche Verhältnisse gefunden. Das aus seinen alkoholischen Lösungen durch Säuren befreite und in Äther aufgenommene Phyllotaonin gibt nach diesem Forscher zunächst ein Spektrum, welches dem des Phyllocyanins ähnlich ist. Dieses fünfbandige Spektrum soll sich aber nur bei Abwesenheit von Säuren beständig erweisen. Säuren beeinflussen es hingegen sehr bedeutend, indem unter ihrem Einfluß das Band im Rot in zwei geteilt wird; eine ähnliche Teilung findet auch im Grün statt, während das ursprüngliche dritte Band ganz verschwindet, so daß ein derartiges Phyllotaoninspektrum aus sechs Bändern bestehen soll.

Einer von uns hat bereits früher angedeutet, daß diese Behauptungen nicht ganz richtig sind ¹⁾. Es wurde nämlich beobachtet, daß kristallisiertes Phyllotaonin bereits ohne Säurezusatz ein sechsbandiges Spektrum zeigt. In den Besitz einer etwas größeren Menge von Äthylphyllotaonin gelangt, haben wir versucht, diese strittige Frage aufzuklären und haben hierbei neue Tatsachen entdeckt, die das Phyllotaonin zu einer sehr merkwürdigen Substanz stempeln. 0.67 gr eines Gemisches von Methyl und Äthylphyllotaonin wurden in 100 cm³ 3% NaOH enthaltenden Äthylalkohols gelöst und 25 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem

¹⁾ Marchlewski. Blattgrün. Brühl-Roscoc-Schorlemmer, Band VIII, S. 800 (1901).

Erkalten schied sich ein in Nadeln kristallisierendes Salz aus, dieses wurde in Wasser gelöst, schwach angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung besaß eine deutliche, grüne, der des Phyllocyanins sehr ähnliche Farbe.

Um uns zu überzeugen, ob sich aus dieser ätherischen Lösung nach dem Vorgang von Willstätter mehrere Substanzen werden isolieren lassen, schüttelten wir sie zunächst mit dem gleichen Volumen 2% Salzsäure durch. Sie färbte sich hierbei grünlich blau, aber nur schwach, es wurde daher eine weitere Extraktion mit 4% Säure durchgeführt und zwar wurde die Säure so oft erneuert, als sie sich noch stärker färbte. Annähernd konnte dabei bereits geschlossen werden, daß weitaus der größte Teil des Verseifungsproduktes von 4% Säure aufgenommen wird. Die rückständige ätherische Lösung wurde weiter mit 7%-iger Säure behandelt und als die Säure nur noch wenig Farbstoff aufnahm, gelangte 11% Säure zur Anwendung. Als auch diese eine kleine Menge des Farbstoffs aufnahm, wurde endlich mit 15% Säure extrahiert, und die nach dieser Behandlung zurückgebliebene, ätherische Lösung zeigte eine schöne, grüne Farbe. Der darin enthaltene Farbstoff wird auch von 20% Säure nur spurenweise aufgenommen, besitzt aber stark sauren Charakter, denn aus der ätherischen Lösung geht er ganz leicht in verdünnte Natronlauge über. Die erhaltenen Fraktionen in 2%, 4%, 7%, 11%, 15% Säuren wurden alsdann mit Wasser entsprechend verdünnt und mit Äther extrahiert, wobei die Farbstoffe von letzterem leicht aufgenommen wurden. Die ätherischen, aus den drei ersten, schwächeren Säuren erhaltenen Lösungen zeigten ein identisches Spektrum, wurden aber trotzdem gesondert weiter untersucht. Die Hauptmasse des Verseifungsproduktes befand sich, wie bereits betont wurde, in der 4%-igen Fraktion; nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Substanz in fester Form erhalten und zwar als schöne, stahlblaue Masse. Dieselbe stellt das Phyllotaonin dar. Eine eingehende spektroskopische Untersuchung dieser Substanz in ätherischer Lösung, ehe dieselbe abgedampft war, ergab, daß ihr Spektrum aus 5 Bändern besteht und im allgemeinen an das Phyllocyanin-Spektrum erinnert.

Direkte Messungen der Bänder an konzentrierten Lösungen ergaben:

Band	I: λ : 717—648
„	II: λ : 623—603
„	III: λ : 572—559
„	IV: λ : 544—521
„	V: λ : 519—476

Die Intensitätskala dieser Bänder ist $I > V > IV > II > III$.

Nachdem soweit verdünnt wurde, daß Band III ganz unsichtbar wurde und Band II derartig verwaschene Ränder zeigte, daß eine genauere Messung seiner Lage undurchführbar erschien, wurden für die übrigen Bänder folgende Wellenlängen gefunden:

Band	I: λ — 694—655
„	IV: λ — 533—532
„	V: λ — 505—482

Die Substanz mit einem derartig charakterisierten Spektrum ist jedoch sehr unbeständig, und ehe wir zu der Beschreibung der beobachteten Umwandlungen übergehen, wird es zweckmäßig erscheinen, das Spektrum des kristallisierten, sog. Phyllotaonins Schuncks näher zu besprechen.

Spektrum des Schunck'schen kristall. Phyllotaonins.

Wie bereits erwähnt, wurde schon früher von einem von uns bemerkt, daß Schunck's kristall. Phyllotaonin sechs Bänder zeigt, daß zu dessen Erzeugung ein Säurezusatz nicht notwendig ist. Ein erneutes Studium dieser Angelegenheit ergab dasselbe Resultat, auch wurde bemerkt, daß in C. A. Schunck's¹⁾ Zeichnungen des sechsbandigen Phyllotaoninspektrums zwei Fehler unterlaufen sind. Erstens sind die zwei Bänder im Rot nicht, wie die Zeichnung zeigt, von verschiedener Intensität und sehr verschiedener Breite, zweitens liegen sie nicht so weit nach Ultrarot hin. Die Intensität der zwei Bänder im Grün wird in verschiedenen Zeichnungen verschieden angegeben. Wir fanden in unserem Präparat das weniger gebrochene stärker als das im stärker gebrochenen Spektrumteil gelegene²⁾. Die Doppelbänder im Rot und Grün erscheinen übr-

¹⁾ Annals of Botany 3 Tafel.

²⁾ Übereinstimmend mit Schunck's Zeichnung in Proc. Roy. Soc. 42. 184 (1886).

gens stets nur bei bedeutender Verdünnung. Die folgenden Messungen beziehen sich auf eine Konzentration, bei welcher die Bänder im Grün bereits geteilt erscheinen, während das Band im Rot noch ungeteilt geblieben ist.

Band	I: λ : 719—642
„	II: λ : 615—605
„	III: λ : 548—537
„	IV: λ : 532—524
„	V: λ : 510—481

In verdünnten Lösungen ergibt sich folgendes:

Band I a:	λ : 710—691
„ I b:	λ : 679—656
„ II:	Maximum bei λ 607
„ III:	λ : 547—536
„ IV:	Maximum bei λ 527
„ V:	λ : 508—485

Lösungen von Phyllotaonin in kaltem Chloroform, sofort nach der Darstellung der Lösungen untersucht, ergaben ein ganz analoges Spektrum, nur sind sämtliche Bänder, besonders die im stärker gebrochenen Teil des Spektrums gelegenen, ein wenig nach Rot hin verschoben.

Zum besseren Verständnis der weiteren Entwicklungen wollen wir hier auch Messungen der Bänder von kristallisiertem Äthylphyllotaonin anführen.

Spektrum des krist. Äthylphyllotaonins.

Äthylphyllotaonin zeigt bekanntlich ein äußerst interessantes Spektrum, welches aus fünf Bändern besteht. Dieses wird jedoch nicht nur von der genannten Substanz und dem entsprechenden Methyläther, sondern auch von einem Umwandlungsprodukt des Phyllotaonis erzeugt, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

Messungen der Bänder, welche von einer ätherischen Lösung erzeugt werden, ergaben:

Band	I: λ — 719—675
„	II: λ — 641—625
„	III: λ — 550—535
„	IV: λ — 512—497
„	V: λ — 483—468

Eine Lösung des Äthylphyllotaonins in Chloroform ergab folgende Bänder:

Band	I: λ — 725—680
„	II: λ — 650—631
„	III: λ — 555—539
„	IV: λ — 514—500
„	V: λ — 486—471

Es folgt daraus, daß in Chloroformlösungen die Bänder im Vergleich mit denen der ätherischen mehr nach Ultrarot hin verschoben sind.

Der Intensität nach können die Bänder, wie folgt, geordnet werden:

$$I > III > IV > V > II.$$

Nach dieser Abschweifung können wir zu unserem Thema zurückkehren. Das Hauptprodukt der Verseifung des Phyllotaonin-äthers, welches aus seiner ätherischen Lösung von 4% Salzsäure aufgenommen wurde und welches, wie erwähnt, 0.55 gr wog, wurde in Chloroform gelöst. Eine spektroskopische Untersuchung dieser Lösung zeigte ein Spektrum, welches dem des kristallisierten Phyllotaonins ganz analog war, in dem jedoch die zwei schmalen Bänder im Grün gleiche Intensität zeigten. Diese Chloroformlösung wurde nun eingedampft und der Rückstand mit Äther behandelt, hierbei löste sich nur ein Teil mit einer Farbe, die von der ursprünglichen ätherischen Lösung sich durch ausgesprochen „rauchfarbigen“ Ton unterschied. Diese Lösung zeigte ebenfalls das sechsbandige sogen. Phyllotaoninspektrum, in welchem die beiden Bänder im Grün ungleiche Intensität zeigten, und zwar das stärker gebrochene heller als das weniger gebrochene erschien. Ein beträchtlicher Teil des Rückstandes löste sich jedoch nur sehr schwer in Äther, hierbei eine rötliche Lösung liefernd, welche ein Spektrum zeigte, das in allen Einzelheiten mit dem oben beschriebenen Spektrum des kristallisierten Äthylphyllotaonis übereinstimmte. Diese

überraschende Tatsache wurde zuerst auf die Wirkung des Chloroforms zurückgeführt, weitere Untersuchungen ergaben jedoch, daß hier andere Momente ausschlaggebend sind.

Die ätherische, „rauchfarbige“ Lösung wurde ziemlich stark konzentriert und 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde eine ziemliche Menge der ursprünglich gelösten Substanz abgeschieden, welche unter dem Mikroskop untersucht nur spärlich Kristallschuppen aufwies, während die Hauptmasse amorph war. Sie wurde von neuem in Äther gelöst, während die Mutterlauge nach weiterer Konzentration wieder eine Abscheidung lieferte, die nach dem Lösen in Äther spektroskopisch untersucht wurde. Es zeigte sich eine vollständige Übereinstimmung des Spektrums dieser Lösung mit dem Spektrum des Schunck'schen Phyllotaonins, und zwar nicht nur in bezug auf die Lage der Bänder, sondern auch auf ihre relative Intensität, d. h. die beiden Bänder im Rot erschienen nahezu gleich breit und nahezu gleich dunkel, die beiden Bänder im Grün waren ungleich dunkel, das dunklere befand sich in dem weniger gebrochenen Teil des Spektrums.

Die ätherische Lösung der ersten Kristallisation zeigte ebenfalls ein Spektrum, welches ebenfalls dem des Schunck'schen Phyllotaonins ähnlich war. Unterschiede kamen aber auch zum Vorschein, die beiden Bänder im Rot nämlich waren von ungleicher Breite und Intensität, das dem Ultrarot zugewandte war schwächer und heller, während von den zwei schmalen Bändern im Grün das dem Ultraviolett zugewandte dunkler war; kurz dieses Spektrum entsprach C. A. Schunck's Zeichnung des Phyllotaonins in den *Ann. of. Botany*.

Als nun diese ätherische Lösung auf kochendem Wasserbade eingedampft wurde und ein Teil des Rückstandes in Äther gelöst zur spektroskopischen Untersuchung gelangte, wurde gefunden, daß das Spektrum dem des kristallisierten Phyllotaonins ähnlicher wurde; jetzt erschienen die Bänder im Grün gleich dunkel und das erste Band im Rot nahm an Intensität und Breite zu. Wurde der Rückstand mit Äther versetzt und von neuem auf dem Wasserbade bis zum Trocken verdampft und diese Manipulation noch 2—3 mal wiederholt, so wurde endlich eine Substanz erhalten, welche in spektroskopischer Hinsicht von der des kristallisierten Phyllotaonins nicht zu unterscheiden war. Daraus ist also zu schließen, daß das Verseifungsprodukt des Äthylphyllotaonins, welches aus seiner

ätherischen Lösung durch 4% Salzsäure ausgezogen wird und ursprünglich ein aus 5 Bändern bestehendes Spektrum zeigt, nach dem Abdampfen des Äthers, Lösen in Chloroform, Abdampfen und neuerlichem Lösen in Äther und wiederholtem Abdampfen der ätherischen Lösungen in eigentümlicher Art umgewandelt wird, indem es eine in Äther schwer lösliche Substanz liefert, welche das Spektrum des Äthylphyllotaonins (siehe Tafel XXII.) gibt, und eine andere, welche in spektroskopischer Beziehung von dem krist. Phyllotaonin nicht zu unterscheiden ist. Die Bildung dieser Substanz geschieht allmählich; als Übergangsstadium erscheint ein Körper, welcher im Spektrum zwei Bänder von ungleicher Intensität und Breite im roten Teile und neben anderen noch zwei Bänder im Grün erzeugt, von denen das weniger gebrochene heller als das stärker gebrochene erscheint. Hierzu kommt eine weitere Beobachtung: wird das vorläufige Endprodukt der bezeichneten Umwandlung, welches das Spektrum des kristallisierten Phyllotaonins aufweist, einigemal mit Chloroform eingedampft, so erhält man eine Substanz, die sich in Äther mit rötlich brauner Farbe löst und ein mit dem des Äthylphyllotaonins identisches Spektrum gibt. Wie aus den weiteren Beobachtungen folgen wird, haben wir hier tatsächlich nur mit zwei Substanzen zu tun: einer sehr veränderlichen, welche durch ein fünfbandiges Spektrum ausgezeichnet ist und welches jetzt als Phyllotaonin bezeichnet sein mag, und einer beständigen mit dem Spektrum des Äthylphyllotaonins, welche Allophyllotaonin hinfort heißen mag. Beide Substanzen stehen im engen Zusammenhange und können nach Belieben ineinander übergeführt werden. Die Körper hingegen, welche ein Spektrum des kristallisierten, des sogen. Phyllotaonins von E. Schunck oder ähnliche Spektren zeigen, sind Gemische dieser beiden Grundsubstanzen. Auch das kristallisierte Phyllotaonin muß jetzt als ein Gemisch betrachtet werden.

Das Allophyllotaonin.

Diese Substanz entsteht, wenn man das Verseifungsprodukt des Methylphyllotaonins oder des Äthylphyllotaonins in Äther aufnimmt und mit 4% Salzsäure ausschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdampft und sodann einigemal mit Chloroform eingedampft. Diese Prozedur muß so lange wiederholt werden, bis der Rückstand, in Äther oder Chloroform gelöst, ein mit dem des Äthylphyllotaonins

identisches Spektrum zeigt. Das Allophyllotaonin löst sich ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther. Von Äthylphyllotaonin unterscheidet es sich markant durch sein Verhalten Alkalien gegenüber. Wird nämlich seine ätherische Lösung mit sehr verdünnten Alkalien durchgeschüttelt, so geht es sofort mit oliv-grüner Farbe in Lösung, während Äthylphyllotaonin von Alkalien in wässriger Lösung nicht aufgenommen wird. Wird die Lösung des Allophyllotaonins in Natronlauge sofort nach seiner Herstellung angesäuert und mit Äther extrahiert, so zeigt die ätherische Lösung nicht das ursprüngliche Äthylphyllotaoninspektrum; wird das Ansäuern erst nach einiger Zeit besorgt, so extrahiert Äther eine Substanz, die das Spektrum des kristallin. Phyllotaonins oder ein ähnliches sechsbandiges Spektrum gibt. Wird mit dem Ansäuern der alkalischen Lösung mehrere Stunden gewartet, oder wird die frisch dargestellte alkalische Lösung zum Sieden erhitzt und dann erst angesäuert, so extrahiert Äther eine olivgrüne Substanz, die ein fünfbandiges Spektrum zeigt, welches dem eigentlichen Phyllotaonin entspricht und dessen Bänder wir auch weiter unter genauer charakterisieren werden.

Das Allophyllotaonin ist nur eine äußerst schwache Base, welche mit 15% Säure aus ihrer ätherischen Lösung nicht ausgezogen wird. In konzent. Natronlauge löst es sich nur spurenweise, da es ein im Überschuß von NaOH schwer lösliches Natriumsalz liefert und dabei in Phyllotaonin übergeht.

Das Phyllotaonin.

Das Phyllotaonin befindet sich in der 4% und wahrscheinlich auch in der 7% Säurefraktion, welche aus dem Verseifungsprodukt des kristallisierten Phyllotaoninäthers erhältlich sind. Seine ätherische Lösung besitzt eine olivgrüne Farbe und fluoresziert ziemlich stark rot. Es bildet sich auch durch Einwirkung von Alkalien auf Allophyllotaonin. Ein aus dem letztgenannten isoliertes Produkt ergab bei spektroskopischen Messungen (ätherische Lösung) folgende Werte für eine konzentrierte Lösung:

Band	I: λ — 707—647
„	II: λ — 623—605
„	III: λ — (Maximum) 563 (schlecht definiert)
„	IV: λ — 537—523
„	V: λ — 512—476

Obige Lösung mit gleichem Volum Äther versetzt ergab:

Band	I: λ — 701—651
„	II: λ — 620—604
„	III: λ — 565 (Maximum)
„	IV: λ — 535—523
„	V: λ — 511—477

Nochmalige Verdünnung mit gleichem Volum von Äther:

Band	I: λ — 694—552
„	II: λ — 619—604
„	III: unsichtbar
„	IV: λ — 535—525
„	V: λ — 506—480

Der Intensität nach lassen sich die Bänder, wie folgt, ordnen:

$$I > V > IV > II > III.$$

Die obigen Messungsergebnisse stimmen genügend mit den oben angegebenen (Seite 622) überein, welche sich auf die ursprüngliche Phyllotaoninlösung beziehen. Bei einem direkten Vergleich beider Produkte ergibt sich keine Differenz.

Wird Phyllotaonin einigemal mit Chloroform abgedampft, so geht es in Allophyllotaonin über. Dieselbe Umwandlung erleidet es bei mehrmaligem Verdampfen mit Äther, nur ist sie nicht vollständig. Das erhaltene Produkt zeigt bei genügend häufigem Verdampfen dasselbe Spektrum, welches kristallisiertes sog. Phyllotaonin zeigt und welches bisher als das eigentliche Phyllotaoninspektrum angesehen wurde. Aus dem teilweise in Allophyllotaonin umgewandelten Produkt läßt sich ersteres leicht isolieren. Es genügt die ätherische Lösung des Gemisches zuerst mit 4%, dann mit 7%, 10% und 15% Salzsäure durchzuschütteln. Die beiden ersten Säuren nehmen unverändertes (fünfbandiges) Phyllotaonin auf, die beiden letzteren ein Gemisch von Phyllotaonin und Allophyllotaonin, während der in 15% Säure unlösliche Teil aus Allophyllotaonin besteht, welches auch bei diesem Versuche das oben beschriebene, typische Spektrum zeigt.

Die beiden ersten Fraktionen, die 4% und die 7%-ige, ergaben, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert, Lösungen von gleicher Farbe und genau demselben Spektrum; gesondert mehrere Male

mit Äther abgedampft, lieferte jede Fraktion das sechsbandige Spektrum, und aus den erhaltenen Lösungen konnte dann wieder Allophyllotaonin wie oben isoliert werden. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß Phyllotaonin in der 4% und in der 7% Fraktion vorlag. Selbstverständlich könnte man bei Anwendung genügend großer Mengen der vierprozentigen Säure das Fraktionieren mit der 7% unterlassen.

Daß unsere Behauptung von der Zusammensetzung des sechsbandigen Phyllotaoninspektrums wirklich den Tatsachen entspricht, folgt bereits aus dem oben gesagten, wenn man gleichzeitig die Absorptionsspektren verdünnter Lösungen des Phyllotaonins und Allophyllotaonins betrachtet. Will man nämlich die beiden Bänder im Rot deutlich hervortreten lassen, so müssen die Lösungen so weit verdünnt sein, daß das dritte Band im Orange und das fünfte im Grün nahezu verschwinden. Das erste Band rührt dann vom Allophyllotaonin, das zweite vom Phyllotaonin, das dritte, unter diesen Bedingungen kaum sichtbare, vom Phyllotaonin her, während das zweite des Allophyllotaonins unsichtbar bleibt. Das vierte Band stammt vom Allophyllotaonin her, während das sehr schwache fünfte auf das Phyllotaonin zurückzuführen ist; die letztgenannte Substanz ist auch für das sechste Band verantwortlich, obwohl es gut möglich ist, daß auch das vierte Allophyllotaoninband zur Absorption dieses Spektrumteiles beiträgt. Das fünfte, an und für sich sehr schwache Band des Allophyllotaonins kommt in so verdünnten Lösungen gar nicht zur Geltung.

Diese Ansichten wurden noch durch folgendes gestützt. Erstens gelingt es durch Zusammenmischen verdünnter Lösungen des Phyllotaonins und Allophyllotaonins das sechsbandige Spektrum künstlich herzustellen, zweitens aus kristallisiertem Phyllotaonin das eigentliche fünfbandige Phyllotaonin und Allophyllotaonin zu isolieren. Zu diesem Ende genügt es, die ätherische Lösung des kristallisierten Phyllotaonins (zu diesem Versuche diente ein Originalpräparat aus E. Schunck's Laboratorium) mit 7%, 11% und 15% Säure zu behandeln. Die erste Säure nimmt das eigentliche Phyllotaonin auf, in der 11% und 15% befinden sich nur ganz geringe Mengen von Gemischen des Phyllotaonins und Allophyllotaonins, während in Äther letzteres als Rückstand zurückbleibt und durch das bereits häufig besprochene Spektrum gekennzeichnet wird.

Da in der älteren Literatur häufig davon gesprochen wird, daß

$\mathcal{H}$	$\mathcal{F}_e$	$\mathcal{F}_l$	$\mathcal{D}a$	$\mathcal{S}_i$	$\mathcal{H}$
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					

T. Koźniewski et L. Marchlewski.

Druckarnia Unia, Jagiello, w Krakowie.



das Verseifungsprodukt des Äthylphyllotaonins ein dem Phyllocyanin ähnliches Spektrum besitzt, so werden hier noch einige Worte bezüglich des Verhaltens des Phyllotaoninspektrums zu dem des Phyllocyanins nicht überflüssig erscheinen. Die Spektren sind in der Tat sehr ähnlich, aber Unterschiede sind dennoch vorhanden, so daß bei direktem Vergleich beide Substanzen unterschieden werden können. Wählt man die Konzentrationen derart, daß das erste Band im Rot beider Lösungen ungefähr die gleiche Breite besitzt, so zeigt sich, daß das erste Band des Phyllotaonins im Vergleich mit demjenigen des Phyllocyanins etwas nach Ultrarot hin verschoben ist. Dasselbe bezieht sich auf das zweite Band des Phyllotaonins. Die dritten Bänder beider Lösungen, die übrigens nur schwer zu beobachten sind, nehmen ungefähr die gleiche Lage ein, während das vierte und fünfte Band des Phyllotaonins im Vergleich mit den entsprechenden Bändern des Phyllocyanins mehr nach Ultraviolett hin verschoben erscheinen.

Was die Natur der Umwandlung des Phyllotaonins in Allophyllotaonin und umgekehrt anbelangt, so sind wir vorläufig nicht in der Lage, irgend welche Vermutungen darüber zu äußern. Sicher ist es nur, daß Säuren allein eine solche Umwandlung nicht verursachen können. Wir haben Phyllotaonin in ätherischer Lösung tagelang mit Säuren in Berührung gelassen, ohne eine Umwandlung spektroskopisch konstatieren zu können. Die Umwandlung geschieht vielmehr erst, wenn man die durch tüchtiges Waschen mit Wasser von Säuren befreiten, ätherischen Lösungen schnell verdampft, oder überhaupt Manipulationen unterwirft, die die Kristallisierung einer Substanz bezwecken sollen. Es erscheint uns daher vorderhand aussichtslos, Phyllotaonin ganz frei von Allophyllotaonin in kristallinischem Zustande zu gewinnen. Erwähnt sei jedoch, daß beim schnellen Verdampfen einer geringen Menge von ätherischen Phyllotaoninlösungen im Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur Trockenrückstände erhalten werden, die in Äther gelöst wieder das fünfbandige Phyllotaoninspektrum geben. Wird dieser Trockenrückstand jedoch im Wassertrockenschrank längere Zeit aufbewahrt, so verwandelt er sich beinahe vollkommen in Allophyllotaonin. Es ist daher doch vielleicht nicht ausgeschlossen, daß die Umwandlung des Phyllotaonins in Allophyllotaonin auf einer Anhydridbildung beruht, bei welcher eine Aminogruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, wodurch das schwächer basische Allophyllotaonin entsteht.

Alkaliwirkung sprengt dann die Anhydridbindung unter Regenerierung der basischen Gruppe. Außer dieser Anhydridgruppierung muß im Allophylloaonin mindestens noch eine saure Gruppe angenommen werden, da dasselbe in Alkalien auch ohne Sprengung der Anhydridbindung löslich ist (siehe oben).

Was die Nebenprodukte anbelangt, welche bei der Verseifung des Phyllotaoninäthers entstehen und welche schwächer basisch sind als das Phyllotaonin, so haben wir vorderhand zu wenig davon unter den Händen gehabt, um uns dar über irgendwie äußern zu können. Aus der Fraktion mit 11% Säure wurde nur 0.022 gr, aus derjenigen mit 15% Säure nur 0.039 gr erhalten. Von dem am wenigsten basischen, grünen Körper erhielten wir 0.043.

Wichtig ist, daß bei der Fraktionierung des kristallisierten Phyllotaonins keine derartigen Produkte erhalten wurden. Daraus folgt, daß bereits durch den Kristallisationsprozeß dasselbe Resultat erhalten wird, wie durch Fraktionierung mit Säuren nach der Methode von Willstätter. Es soll aber durchaus nicht geleugnet werden, daß die Methode in anderen Fällen bei der Isolierung von Chlorophyllderivaten eine große Rolle spielen kann, umsomehr als sie verhältnismäßig rasch zum Ziele führt. In der vorliegenden Studie hat sie uns ebenfalls Dienste geleistet, aber nur in Kombination mit ausgiebigen, spektroskopischen Studien, und wir hoffen, daß die vorliegende kleine Arbeit nicht nur über das Phyllotaonin etwas mehr Klarheit geschaffen, sondern auch von neuem gezeigt hat, daß der Chlorophyllchemiker ohne Spektroskop nicht gut bestehen kann. Bei den spektroskopischen Studien soll allerdings immer der direkte Vergleich zweier Substanzen zu gleicher Zeit die Hauptrolle spielen, da das Messen von Absorptionsbändern immer noch eine mißliche Sache ist. Genaue photometrische Messungen wären gewiß angezeigt, aber die bislang bekannten Methoden scheinen uns doch noch zu roh zu sein. Ob die neuen Apparate von König und Martens besseres leisten, hoffen wir bald selbst zu erfahren. In den nächsten Mitteilungen soll das Verhältnis der Phytorhodine von Willstätter, welche aus derselben Muttersubstanz wie Phyllotaonin entstehen, zu diesem letzteren besprochen werden, wie auch die Zersetzung des Phyllocyanins unter

dem Einfluß von Alkalien, welche zu phyllotaoninähnlichen Produkten führt.

Die beigefügte Tafel enthält: 1) Das Spektrum des Phyllotaonins. 2) Dasselbe, stärker verdünnte Lösung. 3) Das Spektrum des kristall. sog. Phyllotaonins von Schunck. 4) Dasselbe, stärker verdünnte Lösung. 5) Allophyllotaonin. 6) Verdünnte Allophyllotaoninlösung. 7) Sehr verdünnte Phyllotaoninlösung. Durch Vermischen der Spektren 6 und 7 erscheint Spektrum 4.

Die Zeichnung kann natürlich die verschiedenen Intensitätsunterschiede der Bänder nur annähernd wiedergeben.

35 M. HUGO ZAPALOWICZ m. c. **Krytyczny przegląd roślinności Galicyi, część X. (*Revue critique de la flore de la Galicie, X partie*).**

Cette partie comprend la fin des Polygonaceae et les espèces du genre *Chenopodium*. Parmi les nouveautés nous communiquons les formes hybrides nouvelles:

Polygonum hydropiper $\times$ *minus*. *P. janoviense* m.

Exemplum unicum, e parte superiore tantum. 38 cm longa, constans. Caulis ramosus, folia lanceolata, ad 9 cm longa ad 1.6 cm lata, acuminata, basi partim rotundata partim angustata, minore e parte glanduloso punctata paulo semipellucida, margine et subtus in nervo intermedio aequae ac ochreae setulis adpressis tectae, ciliae ochrearum ad 6 mm longae, ochreae florales maiore e parte ut in *P. minore* ciliatae (longius quam in *P. hydropipere*) pro parte fere aciliatae; cymae 1—4 florum, spicas tenues continuas inferne interruptas eretiusculas partim paulo cernuas formantes, perigonia viridi rosea, 3—3.5 mm longa, glandulis sparse obsita vel eglandulosa, 4 partita, laciniae obtusae maiore e parte cucullatae, stamina 4, stigmata 2—3; nux 3 mm longa, trigona, vel lenticularis utrinque convexa, breviter acuminata, subtiliter granulata, paulo nitida.

Perigoniis nucibusque *Polygono hydropiperi*, de cetero *P. minori* propius.

In Zalesie-Janów prope Leopolem a Król lectum.

Polygonum dumetorum $\times$ *convolvulus*. *P. asperulum* m.

Exempla herbarii 4, elongata, magis sparsiflora; caulis subtiliter sed distincte angulatus, granulato asperulus vel plus minus glaber; folia cordato sagittata, ad 5.5 cm longa ad 4.2 cm lata, subtus in

nervis partim etiam margine cum petiolis granulato asperula; perigonia fructifera minora, 4 — 4·5 — 5·5 mm sed partim etiam ad 6 mm longa, laciniae exteriores ut in *P. dumetorum* dorso alatae, perigonia glabra vel minore e parte sparse sed distincte glanduloso punctata, nux trigona, 3 — 3·5 mm longa, laevis, nitida; pedunculi florem subaequantes et sub medio articulati, minore e parte floribus breviores et supra medium articulati.

Floribus, nucibus et habitu *Polygono dumetorum* propius, sed caule angulato, pro parte asperulo, foliis petiolisque asperulis, perigoniis nonnullis glandulosis et pedunculis nonnullis supra medium articulatis ad *P. convolvulum* accedens.

Rybaki pr. Cracoviam (Kuleczyński), in distr. Sambor (Tyniecki), Szkło (Król), Niwra in distr. Borszczów (Lentz).

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostańskiego.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

10 Sierpnia 1907.

PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE 1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochanovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andree Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokółowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spec. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654 — 1668 ed. Sereżyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profesaee S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokółowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XVI, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes, — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladislai et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wislocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clenodiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III. VI — XXXIII, 67 planches, vol. I. II. IV. V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre); — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

»Świętek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo. 1893. — 5 k. 20 h. »Historia jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historii polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1880. — 4 k.

N° 7.

JUILLET.

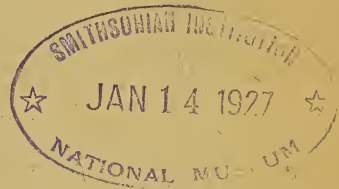
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR

S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT : S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE :

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes :

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie

sous la direction de M. Joseph Rostański,

Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 7.

Juillet

1907.

- Sommaire:** 36. MM. J. MERUNOWICZ et J. ZALESKI. Études sur les hémines.
37. M. J. ZALESKI. Applications de la méthode des combustions élémentaires de M. Dennstedt aux analyses des dérivés de la matière colorante du sang.
38. M. W. DZIEWULSKI. Perturbations séculaires dans le mouvement de certaines petites planètes causées par la planète Mars.
39. MM. L. BRUNER et ST. TOŁŁOCZKO. Sur la vitesse de dissolution des corps solides, II partie.
40. M. L. BRUNER et Mlle J. DŁUSKA. Sur la dynamique chimique de la bromuration du toluène.
41. M. L. BRUNER. Sur la conductibilité électrique du brome et de l'iode en solution nitrobenzénique.
42. M. W. ŁOZIŃSKI. L'origine des cavités lacustres pleistocènes de la Basse Galicie.
43. M. S. KRZEMIENIEWSKI. Études physiologiques sur l'*Azotobacter chroococcum* Beij.
44. M. Z. THULLIE. Sur les phénomènes du diamagnétisme et la théorie des électrons.
45. M. ST. WIELECKI. Sur l'action physiologique de la glande surrénale et de l'adrénaline.
46. M. M. KOWALEWSKI. Études helminthologique, X partie. Contribution à l'étude de deux Cestodes d'oiseaux.

Séance du lundi 8 Juillet 1907:

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

36. MM. J. MERUNOWICZ et J. ZALESKI. *Studia nad heminami. (Untersuchungen über Hämine). (Études sur les hémines)*. Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Azetonhämin.

Vor einigen Jahren erhielt einer von uns (Z.) gemeinschaftlich mit Prof. M. Nencki¹⁾ kristallinisches Hämin durch Extraktion des Farbstoffes aus Blutkörperchen mittels Azeton. Diese Präparate zeigten sich in ihrer kristallinischen Gestalt nicht homogen, weshalb deren näherer Untersuchung wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Das mittels Azeton erhaltene Hämin, Azetonhämin, wie wir es kurz nennen werden, verhält sich in bezug auf seine Eigen-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 413.

schaften dem aus dem Blute durch Kochen mit Essigsäure erhaltenen Hämin, den s. g. Teichmann'schen Kristallen, sehr ähnlich und zeigt eine nahe Verwandtschaft mit denselben; es löst sich nämlich sehr leicht in schwachen Laugen und gibt beim Umkristallisieren, welches auf einer Lösung des Farbstoffes in ammoniakalischem Weingeist und auf Hinzufügung einer solchen Lösung bis zum Überschuß von erwärmter Essigsäure beruht¹⁾, ausschließlich homogene Teichmann'sche Kristalle. In Anbetracht der nahen Verwandtschaft des Azetonhämins mit Teichmanns Kristallen, welche allein, wie jetzt nicht mehr bezweifelt werden kann, von den nach verschiedenen Methoden hergestellten Häminen eine bestimmte, chemische Verbindung darbieten, haben wir uns wiederum mit der Darstellung von Hämin mittels Azeton beschäftigt. Das folgende Verfahren gab uns die besten Resultate sowohl in bezug auf die Ausbeute des kristallinen Hämins als auch auf die Reinheit des erhaltenen Produktes.

Frisches, defibriniertes Blut aus dem Schlachthause wird mit 3 Volumen Wasser verdünnt und nach einem Zusatz von entsprechender Menge Schwefelsäure durch starkes Kochen koaguliert. Was die Menge der Schwefelsäure anbetrifft, welche dem Blute hinzuzufügen ist, so mußte sie für jede Portion Blut separat bestimmt werden, wobei man besonders darauf achtete, daß nach dem Auskochen das Blut ein vollständig reines und wie Wasser farbloses Filtrat gab, d. h. daß eine möglichst vollkommene Koagulation des Eiweißes stattfand. Es scheint, daß dieser Umstand darauf günstigen Einfluß hat, daß das Azeton nachher ausschließlich reinen Farbstoff ohne Beimengung von fremden Körpern (Lecithine) extrahiert. Die Schwefelsäuremengen schwankten zwischen 30—70 cem auf 2 l Blut und 6 l Wasser. Diese Schwankungen stammten von der Ungleichmäßigkeit des vom Schlachthause erhaltenen Blutes her, welches stets in größerem oder geringerem Maße durch den Inhalt des Nahrungskanals verunreinigt war. Das geronnene, farbige Eiweiß wurde nach dem Filtrieren gepreßt und in dünnen Schichten auf Fließpapier für die Dauer eines Tages ausgebreitet. Nachher wurde es mit Weingeist begossen, dann wiederum stark gepreßt und auf Fließpapier so lange getrocknet, bis der Rückstand aus 1 l Blut nicht mehr als 350—300 g wog. Es wurden dann

¹⁾ a. a. O. S. 391.

Portionen von je 150—200 g abgewogen, auf Wasserbädern etwas erwärmt und dieses warme Produkt wurde dann mittels Azeton (250—300 ccm) extrahiert. Dem Azeton wurden vorher 6—8 ccm Schwefelsäure zugefügt, welche zur Hälfte mit Wasser verdünnt wurde, um die starke Wirkung der Schwefelsäure auf das Azeton zu schwächen. Nach kurzem, 1 Minute langem Umrühren kann mit dem Filtrieren begonnen werden und zwar zuerst durch ein Leinsäckchen, dann durch Fließpapier. Das Azeton zeichnet sich durch große Fähigkeit aus den Farbstoff zu extrahieren. Die nach dem Pressen zurückgebliebenen Körperchen haben die Gestalt von grauem, aschenähnlichem, trockenem Pulver. Das stark gefärbte Filtrat wird über dem Wasserbad in Kolben bis 40—45° erwärmt und mit 30—40 ccm Salzsäure (1:12) behandelt. In ein Becherglas abgegossen, kristallisiert diese Lösung rasch, und mit dem Erkalten der Lösung wächst die Menge der Kristalle.

Bei mikroskopischer Untersuchung erscheinen die Kristalle ganz homogen in Gestalt von dünnen, verlängerten Nadeln, mit stark ausgeprägtem Dichroismus; der Auslöschungswinkel gegen die Längsrichtung der Kristalle beträgt etwa 40°; sie sind wahrscheinlich mono- oder triklinisch. Nach längerem Stehen der Lösung erscheinen am 2.—3. Tage Teichmannsche Kristalle und Nadeln mit geradem Auslöschungswinkel, außerdem sind darin noch geringe Mengen von Verunreinigungen, hauptsächlich von Lecithinen, zu sehen, welche an ihren typischen Interferenzfiguren zu erkennen sind.

Deswegen ist das Produkt einige Stunden nach dem Umkristallisieren auf dem Filter zu sammeln, dann mit 50% Weingeist, der etwa 0.001% HCl enthält, zu waschen. Nach dem Trocknen in vacuo besitzt das Azetonhäm in seidenglänzende Bronzefarbe und läßt sich schwer pulvern. Die in vacuo getrockneten Präparate verlieren dann bei 100—110° durchschnittlich 5.7% an Gewicht. Man konnte nun unmittelbar bestätigen, daß das Häm in dabei Azeton verliert; es ist nämlich beim Erwärmen von 4 g Häm in im Destillationskölbchen bis 100° gelungen, in der Vorlage Azeton an seinem charakteristischen Geruche, dann durch die Jodoformprobe von Lieben und durch die Indigoprobe von Penzoldt nachzuweisen. Azeton läßt sich eben leicht durch Behandeln des Hämins mit schwachen Laugen abspalten; eine alkalische Häminlösung gibt nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure die Jodoformprobe im Destillat. Zugleich aber zeigt das bei 100° getrocknete und auf die-

selbe Weise behandelte Hämin kaum merkliche Spuren von Jodoform. Gleichzeitig ist zu bemerken, daß die bei 100° getrockneten Häminpräparate ihre äußere Gestalt ändern, indem sie pulverig werden, eine dunklere Farbe annehmen und ihre Bronzenuance verlieren.

Was die Analyse dieser Präparate betrifft, so beschränken wir uns nur auf Darlegung der Resultate.

Präparat A, bis zum konstanten Gewicht in vacuo getrocknet

62.27% C, 6.08% H, 5.10% Cl, 7.97% Fe.

Präparat B, getrocknet nur eben in vacuo

4.30% Cl, 7.50% Fe.

Präparat C, getrocknet bei 100—110°

5.45% Cl, 8.21% Fe.

Präparat D, getrocknet bei 100—110°

63.83% C, 5.93% H und 7.77% Fe [*D*]¹⁾.

Infolge großer Differenzen in den Analysenresultaten und infolge geringer Wahrscheinlichkeit, daß die aus dem Rohprodukte der ersten Kristallisation erhaltenen Häminpräparate ganz rein seien, wurde nach irgend einer Methode zum Umkristallisieren des Azetonhämins gesucht.

Es wurde ein Präparat, welches wir auf folgende Weise darstellten, näher untersucht. 1 g Hämin wird in 80 ccm 2%-igen, wässerigen Ammoniak gelöst und dann die Lösung mit 250 ccm Azeton verdünnt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung auf 45—50° erwärmt und dann mit 15 ccm Salzsäure (1.12) behandelt. Man hält die Lösung noch einige Zeit in höherer Temperatur und danach wird sie zwecks Kristallisation an einem kalten Orte stehen gelassen. Die Kristallformen fallen sehr gut aus, sie sind aber nicht homogen und nicht denen des ersten Produktes ähnlich. Es überwiegen kleine Kristallsternchen mit geradem Auslöschungswinkel, dann lange, dünne, abgesondert liegende und nicht zu Sternchen gruppierte Nadeln, welche ebenfalls gerade Auslöschung besitzen,

¹⁾ Die mit [*D*] bezeichneten Analysen wurden nach der Methode von Dennstedt ausgeführt. Siehe nachstehende Arbeit.

aller Wahrscheinlichkeit nach mit den Sternchen identisch; endlich typische, ausgezeichnet geformte Teichmannsche Kristalle; gewöhnlich sind die letztgenannten von einer mehr verlängerten Form als diejenigen, welche aus Essigsäure kristallisieren; auch bei dieser Reaktion erscheinen die Teichmannschen Kristalle erst später. Wenn man nun Farbstofflösungen in Azeton bis zu höherer Temperatur erwärmt und nach Zusatz von Salzsäure das Erwärmen noch fortsetzt, so kristallisiert das Hämin fast ausschließlich in Teichmannschen Formen.

Die auf solche Weise umkristallisierten und dann in vacuo getrockneten Präparate verlieren an Gewicht bei 100—110° verhältnismäßig nicht viel, höchstens 2%. Zu den Elementaranalysen wurden nur Präparate verwendet, welche bei mikroskopischer Untersuchung als hauptsächlich aus Nadeln bestehend erschienen und verhältnismäßig eine geringe Menge von Teichmannschen Formen besaßen.

Präparat A. getrocknet bei 100—110°

0.2604 g Subst., 0.6048 g CO₂, 0.1329 H₂O
63.33% C, 5.67% H,

0.1896 g Subst., 0.4406 g CO₂, 0.1085 g H₂O, 0.0214 Fe₂O₃ [D]
63.37% C, 6.35% H, 7.90% Fe,

0.2411 g Subst., 0.5586 CO₂, 0.1199 g H₂O, 0.0269 g Fe₂O₃ [D]
63.19% C, 5.53% H, 7.81% Fe.

Von den zwei letzten Analysen wurde Bleisuperoxyd für Chlorbestimmung nach Dennstedt verarbeitet. Es wurde gefunden:

0.4134 g Subst. (0.4307 $\times$ $\frac{478}{498}$), 0.0855 g AgCl, 5.11% Cl.

Präparat B, bei 100—110° getrocknet.

0.2482 g Subst., 0.5781 g CO₂, 0.1243 g H₂O
63.51% C, 5.56% H,

0.2213 g Subst., 0.5205 g CO₂, 0.1187 g H₂O, 0.0244 g Fe₂O₃ [D]
64.13% C, 5.96% H, 7.72% Fe,

0.1749 g Subst., 0.4066 g CO₂, 0.0886 g H₂O, 0.0198 g Fe₂O₃ [D]
63.40% C, 5.63% H, 7.93% Fe.

Die beiden letzten Analysen ergaben:

0.1995 g Subst. (0.3962 $\times$ $\frac{150}{98}$), 0.0472 AgCl, 5.85% Cl.

Die Resultate der Analyse entsprechen nicht genau der jetzt für Teichmanns Kristalle angenommenen Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$, welche verlangt: 62·63% C, 4·91% H, 8·60% N und Fe und 5·45% Cl. Der zu hohe Kohlenstoff- und der zu niedrige Eisengehalt läßt sich nicht erklären. Es ist noch hinzuzufügen, daß zum zweitenmal umkristallisierte, wie auch direkt aus Blutkörperchen dargestellte Präparate beim Erwärmen mit HJ bis 140° nach der Methode von Zeisel keine Niederschläge in Silberlösungen bildeten; die Möglichkeit der Anwesenheit von mit Sauerstoff verbundenen Alkylgruppen ist also ausgeschlossen.

Gegen die Identität von Azetonhämin mit Teichmanns Hämin sprechen noch außer den oben angegebenen analytischen Daten einige Unterschiede in der Lösbarkeit beider Produkte; es wird nämlich Azeton, Chloroform und Alkohol (95%) von Teichmanns Hämin ziemlich schwach, Äther fast gar nicht gefärbt, dagegen wird sowohl das direkt aus Blutkörperchen dargestellte, als auch umkristallisierte Azetonhämin in Azeton, Chloroform und Alkohol leicht gelöst und färbt Äther ziemlich stark. Azetonhämin stünde also in der Mitte zwischen Teichmanns Hämin und den Häminestern, es löst sich in schwachen Laugen wie das erste und gleichzeitig in Azeton, Chloroform, Alkohol wie die letzteren.

Beim Umkristallisieren von Teichmanns Hämin aus Azeton wurde von uns noch ein weiteres Präparat erhalten. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte das Präparat volle Ähnlichkeit mit dem Azetonhämin der zweiten Kristallisation. Die Analysen dieses Präparates gaben Resultate, welche mit der oben angegebenen Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ besser übereinstimmen.

0·2976 g Subst. 0·6810 g CO_2 , 0·1358 g H_2O , 0·0357 g Fe_2O_3 [D]
62·38% C, 5·07% H, 8·40% Fe,

0·5304 g Subst. nach Carius gaben 0·1214 g $AgCl$ u. 0·0632 g Fe_2O_3
5·66% Cl, 8·34% Fe.

Das untersuchte Präparat löste sich ebenfalls wie das reine Azetonhämin in Alkohol, Azeton und Chloroform.

Aus der Zusammenfassung aller dieser Untersuchungen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

a) Das direkt aus Blutkörperchen mittels Azeton dargestellte Hämin bildet — aller Wahrscheinlichkeit nach — eine molekulare Verbindung mit Azeton (1 Mol. Hämin + 1 Mol. Azeton), welches

vielleicht die Rolle des kristallisierten Azetons spielt. Dieses Azeton geht erst bei $100-110^{\circ}$ verloren und läßt sich auch durch Lösen des Farbstoffes in Laugen abspalten. Es ist uns nicht gelungen, diese Verbindung noch einmal umzukristallisieren.

b) Sowohl die obenerwähnte, wie auch die aus Azeton durch Umkristallisierung erhaltene Verbindung ist dem Teichmannschen Hämin näher verwandt als die Häminester; es läßt sich nämlich leicht nach der bei der Kristallisierung von Hämin aus Essigsäure verwendeten Methode¹⁾ dargestellte Azetonhämin in typische Teichmannsche Formen verwandeln.

Dieser Umstand hat uns eben dazu veranlaßt, daß wir die Methode der Darstellung von Azetonhämin im Anfang dieser Arbeit so ausführlich besprochen haben, eine Methode, welche in vielen Fällen das lästige und unangenehme Kochen des Blutes mit Eisessig ersetzen kann, besonders in Laboratorien, in welchen keine gute Lüftung vorhanden ist. Das mittels Azeton erhaltene Hämin kommt auch verhältnismäßig billig; es wurden nämlich aus 1 kg Azeton 4—5 g Hämin erhalten. Wenn hierzu die Kosten des Alkohols hinzugefügt werden, so stellen sich die Kosten von 1 g Hämin auf weniger als 1 Krone.

Was die Umwandlung von Azetonhämin in Teichmanns Kristalle betrifft, so ist noch hinzuzufügen, daß außer der früher beschriebenen Methode²⁾ mit gewissem Vorteil sogar folgende Änderung benutzt werden kann. Das Hämin löst sich leicht in der Kälte in 80% Azeton, welches 2% Ammoniak enthält. Auf 1 g Hämin werden 75 ccm solcher Flüssigkeit verwendet; nach dem Filtrieren wird die Lösung in Essigsäure, welche bis 110° erwärmt und mit Kochsalz gesättigt wird, gegossen; es erfolgt fast augenblicklich die Kristallisation von Teichmannschen Kristallen.

Überhaupt läßt sich über die Umkristallisierung von Hämin bemerken, daß auf den günstigsten Ausfall der Resultate ein geringerer oder größerer Gehalt an zum Lösen des Hämins verwendetem Ammoniak wenig Einfluß hat. Eine wichtigere Rolle spielt dagegen erstens das quantitative Verhältnis der ammoniakalischen Mischung zur Essigsäure, welches über die Grenzen 1:4—1:6 nicht hinausgehen darf, und zweitens die Temperatur, bis zu welcher

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 391.

²⁾ a. a. O.

die Säure erwärmt werden muß. Es muß nämlich die Temperatur zwischen 100° und 110° betragen; die Flüssigkeiten dürfen alsdann nach dem Mischen nicht länger erwärmt werden und müssen sich langsam abkühlen. Es muß bemerkt werden, daß das Hämin zu den Verbindungen gehört, welche sehr labil sind und unter dem Einfluß verschiedener Agentien ihren chemischen Charakter leicht ändern können. Wenn also das Hämin etwas länger in ammoniakalischer Lösung verbleibt, verliert es die Fähigkeit der Kristallisation; wenn ebenso das Teichmannsche Hämin in 10%-iger Salzsäure während 1 Stunde gekocht wird, so lassen sich die Kristalle, obwohl sie oberflächlich keine Änderung erlitten haben, ein zweites Mal nicht umkristallisieren.

Es wurden auch von neuem verschiedene Versuche unternommen, das nach dem Verfahren von Mörner bezw. Nencki-Sieber erhaltene Hämin in das Teichmannsche zu verwandeln; es wurde nur sehr feines, schwarzes, kristallinisches Pulver, welches keine regelmäßigen Formen hatte, aus Essigsäure gefällt.

Es bleibt noch ein weiterer Vorzug des Azetonhämins zu erwähnen; es kann nämlich daraus das Mesoporphyrin mit gleichem Erfolge und mit gleicher Ausbeute erhalten werden wie aus dem Teichmannschen Hämin.

Was die Darstellung von Mesoporphyrin betrifft, so ist zu den schon früher veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ noch folgendes hinzuzufügen. Die Ausbeute von Mesoporphyrin ist um so größer, je geringere Mengen Hämin reduziert werden. Wir möchten nun folgendes Verfahren empfehlen. 2 g Hämin werden in einem kleinen Kölbchen mit 30 ccm Eisessig und 6 ccm Jodwasserstoffsäure (1. 7) behandelt; das Kölbchen wird über stark kochendem Wasserbade bis zu vollständiger Lösung des Farbstoffes gelassen, was bei öfterem Umschütteln des Kölbchens $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch nimmt. Es werden dann der Lösung 3 ccm Wasser zugesetzt und dann wirft man nach und nach PH_4J in kleinen Portionen hinein. Man muß fortwährend den Inhalt des Kölbchens schütteln und dasselbe auf einem nur mäßig warmen Wasserbade erwärmen. Nach Verlauf einer Viertelstunde, wenn die Menge des hinzugefügten Phosphoniumjodids 2 bis 2.5 beträgt, wird der Inhalt des Kölbchens in 2 Wasservolumina hineingegossen und mit 60 ccm 20% Natronlauge

¹⁾ Berichte 34, 997, Zeitschr. f. physiol. Ch m. 37, 54.

behandelt. Der Farbstoff schlägt sich sofort nieder. Die Aufgabe besteht nun darin, diesen Niederschlag möglichst schnell auf den Filter zu sammeln und aus der Salzsäure umzukristallisieren, da nach längerem Stehen der Niederschlag sich zersetzt und nach einigen Stunden es unmöglich ist, daraus Kristalle zu erhalten. Es ist also am besten, den Farbstoff mit Hilfe einer Saugpumpe auf einem Filter zu sammeln. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser ist der Farbstoff in einen Kolben zu übertragen, mit $\frac{1}{2}$ Liter 1%-er Salzsäure zu behandeln und bis zum Kochen zu erwärmen; man muß dann noch 20 ccm stärkere Säure (1. 19) hinzufügen und nach dem Filtrieren die Flüssigkeit zur Kristallisierung des HCl-Mesoporphyrins zu belassen. Wenn die Flüssigkeit ein wenig abgekühlt ist, so kann man noch etwa 50 ccm starke HCl hinzufügen.

Das oben beschriebene Verfahren ergab die verhältnismäßig günstigste Ausbeute an Mesoporphyrin. Es wurden im Durchschnitt aus einer Portion von 2 g Teichmannschen Hämin 0.6 g Mesoporphyrin erhalten. Die Ausbeute bei dem Hämin von Nencki-Sieber betrug 0.4 g, bei dem Mörnerschen — 0.2 g. Azetonhämin gab, was die Ausbeute anbetrifft, identische Resultate mit dem Teichmannschen Hämin.

Bromhämin und Jodhämin.

Wenn bei der Umkristallisierung von Teichmannschen Kristallen zur Essigsäure statt Kochsalz Bromide oder Jodide hinzugefügt werden, so entsteht dann fast sofort nach dem Zufügen von farbiger, ammoniakalischer Lösung die Kristallisierung von Formen, die den Teichmannschen Kristallen sehr ähnlich sind, diese jedoch viel an Größe übertreffen. Man erhält für Hämine verhältnismäßig außerordentlich große, makroskopische bis 2 mm lange Formen. Eine nähere Untersuchung ergab, daß diese Bildungen mit den Teichmannschen Kristallen identisch sind und daß nur das Chlor in den letzteren durch Brom oder Jod ersetzt worden ist. Das kristallinische Produkt ist am besten durch Dekantation und Hinzufügung von 40% Weingeist zuerst zu reinigen, nachher auf dem Filter zu sammeln und mit ebensolchem Weingeist zu waschen. Die in vacuo über H_2SO_4 getrockneten Präparate verlieren bei 100–110° nichts mehr an Gewicht und lassen sich leicht einer Umkristallisierung unterwerfen.

Die von uns erhaltenen Präparate wurden Herrn Prof. J. Morozewicz in Krakau vorgezeigt, welcher die Güte hatte, sie kristallographisch zu untersuchen, und uns folgendes mitteilte.

„I. Das Präparat von Bromhämin ist nicht homogen, sondern besteht aus zwei optisch verschiedenen Körpern: der eine, in der Menge stark überwiegend, besteht aus dünnen nadelförmigen Kristallen, deren Länge 1·5 mm erreicht und die kristallographisch an die von Herrn Weyberg und Zemiatschinsky ¹⁾ beschriebenen Teichmannschen Formen erinnern, obwohl sie in den Details gewisse Unterschiede aufweisen. Sie sind nämlich an beiden Enden unsymmetrisch gespalten, wobei diese Spaltungen bei den weiteren Kristallisationen entweder ganz oder teilweise mit Anwachskegeln ausgefüllt wurden. Diese Anwachskegel sind viel heller, als die Kri-

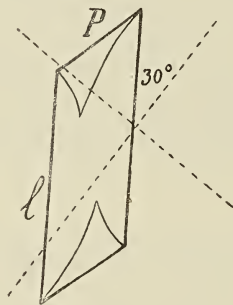


Fig. 1.

stalle selbst: An einem dünneren Kristall maß ich den Winkel $l:P = \text{ca } 120^\circ$ (siehe Fig. 1). Der Dichroismus ist sehr stark ausgeprägt: eine der durch Doppelbrechung entstehenden Wellen wird ganz absorbiert, die andere vergeht teilweise mit gelbbrauner Farbe. Der Auslöschungswinkel gegen die Kante l beträgt $30\text{--}37^\circ$, bzw. $60\text{--}53^\circ$. Infolge einer sehr starken Absorption des Lichtes und Dispersion ist die Ausführung von genaueren, optischen Messungen unmöglich. Die Kristalle sind daher den von Weyberg und Zemiatshinsky beschriebenen sehr ähnlich. Sie sind mono- oder triklinisch.

Mit diesen finden sich ferner, in geringen Mengen vermischt, kürzere, spindelförmige Gebilde, welche viel heller sind und beide

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **30**, 394 u. f.

Strahlen, den einen von dunkelbrauner, den anderen von hellgelber Farbe, durchlassen. Die zwei optischen Hauptrichtungen fallen mit der längeren und der kürzeren Spindelachse zusammen. Es sind dies daher Kristalle von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie.

II. Das Präparat von Jodhämmin ist in reflektiertem Lichte dunkelblau, fast ganz undurchsichtig; es lassen nur die dünnsten Nadeln etwas rotes Licht durch, sie sind kristallographisch den oben genannten ähnlich, nur daß hier die Spaltungen mit Anwachskegeln nicht ausgefüllt werden.

Zwischen diesen überwiegenden, manchmal igelartige Gruppen bildenden Kristallen, welche die Hauptmasse des Präparates bilden, kommen einzelne Täfelchen, fast quadratische Formen oder etwas verlängerte Rechtecke vor; sie sind durchsichtiger und erinnern durch ihren Pleochroismus an die Biotite. Sie lassen beide Strahlen durch, den einen von dunkelbrauner, den anderen von hellgelber Farbe. Der Auslöschungswinkel ist der Diagonale des Quadrates parallel. Manchmal sind bei diesen scheinbaren Quadraten die Seitenwinkel abgeschnitten, was gleichzeitig mit ihrem optischen Verhalten auf deren rhombische Symmetrie hinweist. Ich habe den Eindruck, daß sie in naher Beziehung zu den Spindeln des ersten Präparates stehen müssen“.

Die in der Beschreibung von Prof. J. Morozewicz erwähnten, rhombischen Kristalle sind den Formen sehr ähnlich, in welchen die Häminester kristallisieren.

Das Aufsuchen von Äthoxylgruppen nach der Methode von Zeisel ergab jedoch ein negatives Resultat. Es muß allerdings bemerkt werden, daß dies nicht dieselben Präparate waren, welche von Prof. Morozewicz untersucht wurden.

Das Resultat der Elementaranalyse stellt sich, wie folgt, dar.

Bromhämmin.

Präparat A, einmal in Gegenwart von NaBr umkristallisiert

0.3620 g Subst. 0.0994 g AgBr, 0.0450 g Fe_2O_3
 11.69% Br, 8.70% Fe.

Präparat B, zweimal umkristallisiert

0.5536 g Subst. 0.1344 g AgBr, 0.0636 Fe_2O_3
 10.83% Br, 8.04% Fe.

Präparat C, zweimal umkristallisiert

0.4432 g Subst. 0.1180 g Ag Br, 0.0523 g Fe_2O_3
11.33% Br, 8.26% Fe,

0.2448 g Subst. gaben 18.2 ccm N bei 23° und 738 mm, 8.21% N,
0.1972 g Subst. 0.4286 g CO_2 , 0.0899 g H_2O , 0.0226 g Fe_2O_3 [D]
59.27% C, 5.07% H, 8.02% Fe.

Die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeBr}$ verlangt:

58.62% C, 4.60% H, 8.05% N und Fe, 11.49% Br.

Jodhämin.

Präparat A, einmal in Gegenwart von KJ umkristallisiert

0.3939 g Subst. 0.1272 g AgJ, 0.0452 g Fe_2O_3
17.45% J, 8.03% Fe.

Präparat B, einmal umkristallisiert

0.4178 g Subst. 0.1279 g AgJ, 0.0464 g Fe_2O_3
16.54% J, 7.77% Fe.

Präparat C, zweimal umkristallisiert

0.1997 g Subst. gaben 13.4 ccm N bei 23° und 743 mm, 7.71% N,
0.4398 g Subst. 0.1377 g AgJ, 0.0494 g Fe_2O_3
16.91% J, 7.86% Fe,
0.2507 g Subst. 0.5090 g CO_2 , 0.1049 g H_2O , 0.0267 g Fe_2O_3 [D]
55.38% C, 4.65% H, 7.46% Fe.

Die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeJ}$ verlangt:

54.92% C, 4.31% H, 7.54% N und Fe, 17.09% J.

Verschiedenen Reagentien gegenüber verhalten sich die neuen Hämine ganz ähnlich wie das Teichmannsche Hämin, und zwar lösen sie sich sehr leicht in schwachen Laugen; Mineralsäuren wirken sogar beim Kochen auf sie, wenigstens scheinbar, nicht ein; Azeton, Chloroform und 95%-iger Alkohol färben sich von Bromhämin in demselben Grade wie Teichmanns Hämin d. i. ziemlich schwach; Jodhämin besitzt noch viel geringere Löslichkeit. Dieses letztere macht überhaupt den Eindruck einer sehr stabilen Substanz. Bei spektroskopischer Untersuchung konnten wir keinen Unterschied zwischen den drei Häminen beobachten, untersucht wurden

alkoholische Lösungen; bei Jodhämin traten deutlich die Absorptionsbänder erst in einer Flüssigkeitsschicht von 5 cm Länge auf.

Es ist hier zu bemerken, daß die Brom oder Jod an Stelle von Chlor enthaltenden Hämine früher schon in der Literatur erwähnt wurden. So spricht W. Küster in einer seiner ersten Arbeiten¹⁾ von einem kristallinen Produkte, welches er aus Blutkörperchen mittels Äthylalkohol und Bromwasserstoffsäure erhielt. Alsdann schlägt K. Strzyżowski²⁾ vor, die Teichmannsche Reaktion auf Blut-anwesenheit nicht mit Kochsalz, sondern mit Hinzufügung einiger Tropfen Jodwasserstoffsäure auszuführen und macht auf die gut bestimmte Gestalt der sich dann bildenden Kristalle aufmerksam³⁾.

Wir müssen hinzufügen, daß wir außer den zwei näher untersuchten Häminen noch eine ganze Reihe anderer Br-, resp. J-haltigen Derivate des Blutfarbstoffes erhalten haben.

Es werden nämlich durch Anwendung von Methoden, welche für Esterifikation des Hämins angegeben wurden⁴⁾ und lediglich auf Ersetzung des Kochsalzes durch Bromide oder Jodide und der Salzsäure durch HBr oder HJ beruhen, den Chlorhäminestern analoge Verbindungen erhalten, welche in Laugen unlösbar sind und Brom oder Jod enthalten. Einige dieser Verbindungen kristallisieren in schönen Nadeln mit geradem Auslöschungswinkel, wie z. B. die vermutlichen Äthyl- und Amylester des Bromhämins.

Ebenso wenn man in der angegebenen Methode zur Bildung des hydrogenisierten Hämins aus Mesoporphyrin⁵⁾ Kochsalz durch Bromide oder Jodide ersetzt, so entstehen ebenfalls Kristalle vom Typus der Teichmannschen Kristalle, das vermutliche hydrogenisierte Brom-, resp. Jodbämin.

Die analytische Bestätigung einiger dieser Verbindungen verschieben wir auf eine spätere Zeit, jetzt wollen wir jedenfalls auf die Tatsache hinweisen, daß aus Chlorhämin das Chlor durch Brom oder Jod verdrängt wird. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch das Jod imstande, Brom zu verdrängen, obwohl wir diesen Versuch nicht durchgeführt haben.

¹⁾ Berichte **27**, 572.

²⁾ Therapeutische Monatsh. 1902. Sept.

³⁾ Siehe auch Hetper & Marchlewski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1903, S. 797.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 402 u. f.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 11.

Überhaupt ist die Existenz dieser Hämine, von welchen das Halogen sich sehr schwer abspalten läßt, noch ein Beweis mehr dafür, daß das Hämin d. h. das Chlorhämin nie als eine salzsaure Verbindung zu betrachten ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach, wie dies bereits anderswo betont wurde¹⁾, ist das Halogen mit Eisen verbunden. Es muß noch bemerkt werden, daß das kristallinische Hämin seinem inneren, molekularen Bau nach dem Farbstoffe, welcher sich im Hämoglobin befindet, näher als das Hämatin steht, besonders wenn man das letztere durch Verseifen von kristallinischem Hämin erhält. Aus solchem Hämatin ist das Hämin nicht mehr zu erhalten. Beim Verseifen von Hämin trennt sich mit Chlor ein wenig Eisen ab, so daß es uns nicht wundern darf, daß eine amorphe Verbindung, welche fast immer noch Chlorspuren enthält, mit überdies unzureichender Eisenmenge bestimmte Resultate in Elementaranalysen nicht geben kann. Wir können also vom Hämatin nur als von einem Begriff sprechen, welcher durch die Gleichung: Hämoglobin = Globin + Hämatin, bestimmt ist; unter diesem Begriff darf jedoch keinesfalls die Verbindung verstanden werden, welche durch Verseifung von kristallinischem Hämin mit Laugen erhalten wird.

Dublaný, im Juni 1907.

Chemisches Laboratorium der Landwirtschaftlichen Akademie.

37. M. J. ZALESKI. Zastosowania metody spalań elementarnych Dennstedta do analizy pochodnych barwika krwi. (*Anwendung der Elementarverbrennungs-Methode von Dennstedt auf Analysen von Blutfarbstoffderivaten*). (*Applications de la méthode des combustions élémentaires de M. Dennstedt aux analyses des dérivés de la matière colorante du sang*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

Blutfarbstoffderivate gehören zu sehr schwer und langsam verbrennenden Körpern. Die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas ziehen sich 6 bis 8 Stunden hinaus und auch dann wird noch im Azotometer von Zeit zu Zeit ein neues Gasbläschen frei. Wenn die Substanz nicht sehr innig mit gepulvertem Kupferoxyd vermischet worden ist, so kann man sogar nach mehrstündi-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **43**, 17.

gem Verbrennen nicht sicher sein, ob die Verbrennung vollständig erfolgt ist, und die Analysen ergeben Resultate, in denen Fehler in minus wahrscheinlich sind. Prof. Nencki glaubte¹⁾, daß sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, beim Erhitzen von Häminverbindungen Produkte bilden, wie z. B. Paracyan, von denen der Stickstoff nur mit großer Schwierigkeit abspaltbar ist.

Bei der Analyse dieser Substanzen also versuchte ich die von Prof. M. Dennstedt angegebene Methode²⁾ anzuwenden. Anfangs befaßte ich mich mit der Verbrennung von Teichmanns Kristallen, für die gegenwärtig auf grund mehrerer Analysen die Formel $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ angenommen wird, der 62·63% C, 4·91% H, 8·60% N und Fe, 5·45% Cl entspricht. Die Analysen gaben folgende Resultate.

0·2347 g Subst. 0·1152 g H_2O , 0·5411 g CO_2 und 0·0279 g Fe_2O_3
5·45% H, 62·88% C und 8·32% Fe.

0·2079 g Subst. 0·0979 g H_2O , 0·4782 g CO_2 und 0·0252 g Fe_2O_3
5·23% H, 62·72% C und 8·49% Fe.

Von diesen beiden Analysen wurde Bleisuperoxyd mit reiner Lauge extrahiert und Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0·3999 g Subst. $[0·4426 \times \frac{45·0}{49·8}]$ gaben 0·0981 g AgCl, 6·06% Cl.

0·2460 g Subst. 0·1199 g H_2O , 0·5641 g CO_2 und 0·0299 g Fe_2O_3
5·42% H, 62·55% C und 8·51% Fe.

0·2597 g Subst. 0·1199 g H_2O , 0·5922 g CO_2 und 0·0314 g Fe_2O_3
5·13% H, 62·18% C und 8·46% Fe.

Die beiden letzten Analysen ergaben:

0·4783 g Subst. $[0·5057 \times \frac{47·1}{49·8}]$, 0·1069 AgCl, 5·53% Cl.

Das Azetonhämin gab, nach beiden Methoden verbrannt, folgende Resultate³⁾.

Präparat A.

Nach Liebig: 63·33% C, 5·67% H.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 387.

²⁾ Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche und technische Zwecke von M. Dennstedt. 2. Auflage. Hamburg, 1906.

³⁾ Ich beschränke mich lediglich auf Anführung der Endresultate dieser Analysen, da ausführliche Daten darüber in der vorangegangenen Arbeit angegeben sind. Siehe: Untersuchung über Hämine.

Nach Dennstedt:

$$\left. \begin{array}{l} 63.37\% \text{ C, } 6.35\% \text{ H, } 7.90\% \text{ Fe} \\ 63.19\% \text{ C, } 5.53\% \text{ H, } 7.81\% \text{ Fe} \end{array} \right\} 5.11\% \text{ Cl.}$$

Präparat B.

Nach Liebig: 63.51% C, 5.56% H.

Nach Dennstedt:

$$\left. \begin{array}{l} 64.13\% \text{ C, } 5.96\% \text{ H, } 7.72\% \text{ Fe} \\ 63.40\% \text{ C, } 5.63\% \text{ H, } 7.93\% \text{ Fe} \end{array} \right\} 5.85\% \text{ Cl.}$$

Bromhämmin von vorauszusetzender Formel $\text{C}_{34} \text{H}_{32} \text{O}_4 \text{N}_4 \text{Fe Br}$, welche verlangt: 58.62% C, 4.60% H, 8.05% N und Fe.

Gefunden: 59.13% C, 5.07% H, 8.02% Fe.

Jodhämmin von der Formel $\text{C}_{34} \text{H}_{32} \text{O}_4 \text{N}_4 \text{Fe J}$.

Berechnet: 54.92% C, 4.31% H, 7.54% N und Fe.

Gefunden: 55.38% C, 4.65% H, 7.46% Fe.

Salzsaures Mesoporphyrin, für welches auf grund zahlreicher Analysen die Formel $\text{C}_{34} \text{H}_{38} \text{O}_4 \text{N}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ berechnet wurde, ergab:

Berechnet: 63.65% C, 6.55% H, 11.08% Cl.

$$\begin{array}{l} 0.2808 \text{ g Subst. } 0.6526 \text{ g CO}_2, 0.1677 \text{ g H}_2\text{O} \\ 63.37\% \text{ C, } 6.64\% \text{ H.} \end{array}$$

Äthylester des Mesoporphyrins von der Formel $\text{C}_{34} \text{H}_{36} \text{O}_4 \text{N}_4 (\text{C}_2 \text{H}_5)_2$, welche verlangt: 73.30% C, 7.39% H, ergab:

$$\begin{array}{l} 0.1968 \text{ g Subst. } 0.5284 \text{ g CO}_2, 0.1347 \text{ g H}_2\text{O} \\ 73.19\% \text{ C, } 7.60\% \text{ H.} \end{array}$$

Diese Resultate zeigen ganz deutlich, daß die Dennstedt'sche Methode auf Analysen von Blutfarbstoffderivaten anwendbar ist, wobei infolge ihrer großen Einfachheit und kurzen Dauer der Analyse im Vergleich mit der Methode von Liebig derselben der Vorzug gewährt werden muß.

Hier möchte ich einige Worte der eingeschlagenen Methode der Analyse widmen. Vor allem also muß bemerkt werden, daß die Hämine und sogar sämtliche Blutfarbstoffderivate beim Verbrennen im Sauerstoffstrome auf solche Weise zersetzt werden, daß zuerst in verhältnismäßig nicht hoher Temperatur flüchtigere Zersetzungsprodukte entweichen, teilweise sogar sublimieren, im Schiffchen aber die Hauptmenge der Substanz in Form einer zusammengebackten, nicht schmelzenden, verkohlten Masse zurückbleibt, wel-

che langsam glüht und endlich Asche, in unseren Fällen Eisenoxyd, zurückläßt. Um reine, kohlenstofffreie Asche zu erhalten, muß man die Substanz stark und lang im Sauerstoffstrom erhitzen.

Es wurde die Methode der doppelten Sauerstoffzuführung angewendet. Da das Regulieren von zwei Gasströmen, wenn Sauerstoff in einem Gasometer sich befindet, gewisse Schwierigkeiten bieten kann, jedenfalls aber eine aufmerksamere Beaufsichtigung verlangt, so verwendete ich zwei Sauerstoffbehälter (entweder Gasometer oder zwei größere Flaschen nach dem Vorschlage Dennstedts) und selbstverständlich zwei Trockenapparate. Obwohl hierdurch die Anordnung scheinbar komplizierter wird, so gestaltet sich jedoch, meiner Meinung nach, die Arbeit viel bequemer, wenn man mit einem Hahn oder Schraubenquetschhahn den Gasstrom regulieren kann.

Da zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung die Substanz, wie erwähnt, stark erhitzt werden muß, so trennte ich das innere Röhrechen, in welchem das Schiffchen mit der Substanz sich befindet, vom Außenrohr durch einige Platindrahtverbindungen, welche auf dem Innenrohr angebracht wurden. Hiedurch wird die gegenseitige Berührung von erwärmtem Glas und die Möglichkeit des Springens der Röhren verhindert.

Während der Analyse muß vor allem darauf geachtet werden, daß die Substanzzersetzung nicht zu schnell beginnt, da alsdann die Substanz plötzlich verbrennt, aus dem Schiffchen herausgeschleudert wird und die Eisenbestimmung verloren geht. Es muß immer die Verbrennung sehr langsam begonnen werden. Die kleine Flamme eines Brenners bei unbedecktem Rohr genügt vollkommen. Die Flamme kann erst dann vergrößert, bezw. das Rohr bedeckt werden, wenn die Substanzzersetzung bereits begonnen hat. Es hat sich als praktisch erwiesen, die Anwendung von 13—15 cm langen Schiffchen, in welchen die Substanz in langer, schmaler und dünner Schicht ausgebreitet werden kann. Es beginnt dann eine verhältnismäßig geringe Menge der Substanz beim Erwärmen sich zu zersetzen. Am vorderen Ende des Innenröhrechens vor dem Schiffchen lege ich ein loses Platindrahtbüschel hin, welches den Kontaktstern vor eventueller Vergiftung schützen soll, obwohl ein solcher Fall bei meinen Analysen nicht beobachtet wurde.

Am Anfang der Analyse, wenn von der Substanz flüchtige Produkte entweichen können, muß der äußere Sauerstoffstrom etwas

schneller sein, (ich bemerke, daß nie schnellere Ströme als 30 ccm in der Minute angewendet wurden), der Innenstrom dagegen muß sehr langsam sein, damit man in dem Blasenähler die Bläschen möglichst leicht beobachten kann (2 Bläschen in der Sekunde). Nachdem die flüchtigen Zersetzungsprodukte entwichen sind, sobald die verkohlte Substanz im Schiffchen zu glühen beginnt, kann der äußere Strom verlangsamt, dagegen der durch das innere Rohr gehende Sauerstoffstrom beschleunigt werden. Am Ende der Analyse sind zwecks vollständiger Verbrennung der Substanz zwei Brenner mit fächerförmigen Aufsätzen zu verwenden, wobei Dächer über dem Rohr anzubringen sind. Nachdem die Substanz aufgehört hat zu glühen, so läßt man noch eine halbe Stunde lang Sauerstoff durchströmen und dabei fortwährend den das Schiffchen enthaltenden Teil des Rohres stark erwärmen, wonach die Absorptionsapparate entfernt werden können. Die ganze Analyse dauert etwa 2 Stunden.

Die Dennstedt'sche Methode bietet speziell in ihrer Anwendung auf die Analyse der Blutstoffverbindungen folgende Vorzüge.

1^o Die Analyse erfordert keine ständige Beobachtung. Wenn wir bereits wissen, wie die gegebenen Substanzen sich beim Verbrennen verhalten, so genügt es, jede Viertelstunde den Verlauf der Analyse zu beobachten, um dabei die Temperatur zu regulieren den Brenner zu versetzen, den Sauerstoffstrom zu ändern u. s. w.

2^o Bei diesen Analysen entfallen langwierige und zeitraubende Vorbereitungen, wie: Trocknen der Röhre, Erhitzen von Kupferoxyd, Zubereitung des Kaliapparates u. s. w.

3^o Das Wiegen der Absorptionsapparate ist hier bedeutend erleichtert, da bei einigen nur eine Kontrolle von bekannten Gewichten notwendig ist (Natronkalkapparat). Nach 1½-monatlicher Unterbrechung änderte sich das Gewicht des Natronkalkapparates um 0.0013 g.

Es muß endlich bemerkt werden, daß, wie im gegenwärtigen Fall bei Häminen, außer C und H auch das Eisen bestimmt werden kann. Die erhaltenen Zahlen sind etwas niedriger (um 0.2—0.3%), als die nach der Carius'schen Methode gefundenen. Diese Verringerung ist jedoch nicht bedeutend; sie ist durch die Zerstäubung der Substanz beim Verbrennen bedingt. Es können nämlich im Innenrohr, in welchem das Schiffchen sich befindet, geringe Spuren von Eisenoxyd beobachtet werden.

Außerdem kann noch, indem man Bleisuperoxyd aus zwei Ana-

lysen eines und desselben Präparates nach dem Vorschlage von Dennstedt verarbeitet, Chlor ziemlich genau bestimmt werden; obwohl die hier erhaltenen Zahlen mir zu hoch erscheinen. Jedenfalls muß man die Tatsache, daß man bei der Dennstedt'schen Methode außer C und H noch zwei Elemente — wenn auch nicht ganz exakt — bestimmen kann, auch zu ihren Vorzügen rechnen.

Überhaupt müssen viele sehr wertvolle und wichtige, auf langjähriger Erfahrung gegründete Fingerzeige hervorgehoben werden, welche Prof. Dennstedt in seiner Broschüre angibt. Mit einer Kleinigkeit jedoch könnte ich mich nicht einverstanden erklären, da es — meiner Meinung nach — besser ist, die Ränder der Verbrennungsröhren rund abzuschmelzen als mit einer Feile zu schleifen.

Dublan y, im Juni 1907.

Chemisches Laboratorium der Landwirtschaftlichen Akademie.

38. M. W. DZIEWULSKI. Wiekowe perturbacye w ruchu niektórych małych planet, spowodowane przez Marsa. (*Säkulare Marsstörungen in der Bewegung der Planeten: Brucia, Ingeborg, Taurinensis, Ocllo*). (*Perturbations séculaires dans le mouvement de certaines petites planètes causées par la planète Mars*). Mémoire présenté par M. M. P. Rudzki m. c.

Einleitung.

Es ist bekannt, daß die Eros-Bahn die Mars-Bahn durchsetzt; eine Drehung der Apsiden- und der Knotenlinie genügt, um beide Bahnen zum Schnitt zu bringen. Es hat sich gezeigt¹⁾, daß die letzte derartige Epoche um das Jahr 7400 v. Chr. G. lag und die nächste um das Jahr 8800 n. Chr. G. stattfinden soll. Es ist weiter bekannt, daß die Eros-Bahn bis jetzt die einzige bekannte Bahn ist, die eine solche Lage hat. Doch entsteht eine weitere Frage, ob man nicht auch ähnliche Bahnen unter den bekannten Planetoiden finden kann, die ihrer größeren Exzentrizität wegen im Laufe der Zeit bei einer Drehung der Apsiden- und der Knotenlinie eine solche Lage einnehmen, daß die Bahnen sich endlich schneiden und durchsetzen.

¹⁾ Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie. Décembre 1905. S. 811—887.

Prof. Bauschinger¹⁾ hat schon auf die Möglichkeit einer Annäherung gewisser Planetoiden an die Mars-Bahn, nämlich der Planetoiden (244), (254), (270), (281), (352) aufmerksam gemacht. Es gibt aber noch andere Planetoiden, deren Bahnen im Laufe der Zeit zum Schnitt mit der Mars-Bahn kommen können.

Jeden von diesen Planetoiden werden wir besonders besprechen.

(323) Brucia.

Bei der Berechnung der Störungen kann man denselben Weg wählen, wie für den Planeten Eros. Da es sich hauptsächlich um qualitative Feststellungen handelt, kann man auf periodische Störungen verzichten und sich mit Säkularstörungen begnügen. Die Marsstörungen kann man nach der Gauß'schen Methode der Säkularstörungen berechnen, obwohl auch andere Methoden in diesem Falle anwendbar sind, da die Brucia-Bahn in der gegenwärtigen Lage sich mit der Mars-Bahn nicht durchsetzt. Es ergeben sich bekanntlich nach der Gauß-Hill'schen Methode folgende Ausdrücke für Säkularstörungen²⁾:

$$\begin{aligned}\left[\frac{de}{dt}\right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \cos \varphi \cdot M_E [\sin v \cdot R_0 + (\cos v + \cos E) \cdot S_0] \\ e \left[\frac{d\chi}{dt}\right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \cos \varphi \cdot M_E \left[-\cos v \cdot R_0 + \left(\frac{r}{a \cos^2 \varphi} + 1 \right) \sin v \cdot S_0 \right] \\ \left[\frac{di}{dt}\right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \sec \varphi \cdot M_E [\cos u \cdot W_0] \\ \sin i \left[\frac{d\Omega}{dt}\right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} \sec \varphi \cdot M_E [\sin u \cdot W_0] \\ \left[\frac{d\pi}{dt}\right]_{00} &= \left[\frac{d\chi}{dt}\right]_{00} + 2 \sin^2 \frac{i}{2} \left[\frac{d\Omega}{dt}\right]_{00} \\ \left[\frac{dL}{dt}\right]_{00} &= \frac{m'n}{1+m} M_E \left[-2 \frac{r}{a} R_0 \right] + 2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \left[\frac{d\chi}{dt}\right]_{00} + 2 \sin^2 \frac{i}{2} \left[\frac{d\Omega}{dt}\right]_{00}.\end{aligned}$$

Nach Newcomb³⁾ sind die Marselemente für die Epoche 1900.0:

¹⁾ Vierteljahrsschrift der Astronom. Gesellschaft. XXXI. 1896. S. 284.

²⁾ Astronomical Papers. Vol. I. S. 320.

³⁾ Astronomical Papers. Vol. VI. S. 388.

$$\begin{aligned}\pi' &= 334^\circ 13' 7'' & \varphi' &= 5^\circ 20' 46''.35 & \Omega &= 48^\circ 47' 9'' \\ i' &= 1^\circ 51' 1'' & \lg a' &= 0.18290.\end{aligned}$$

Für Brucia ¹⁾ sind sie aus den Oppositions-Ephemeriden hergeleitet. Für die Epoche und Oskulation 1892 Jan. 1.5, auf das Äquinoktium 1900.0 reduziert, ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned}\pi &= 292^\circ 35' 21'' & \varphi &= 15^\circ 57' 36'' & \Omega &= 97^\circ 9' 50'' \\ i &= 19^\circ 20' 54'' & \lg a &= 0.33396.\end{aligned}$$

Alle Größen, die in der Gauß-Hill'schen Methode vorkommen, wurden ausgerechnet und in der am Schluß folgenden Tafel zusammengestellt. Obwohl die Bahn in 48 äquidistante Intervalle geteilt wurde, stellt sich die Rechnung in diesem Falle als zu sehr approximativ heraus und, wie das schon bei der Eros-Bahn zu sehen war, erweist sich die Gauß-Hill'sche Methode nicht als ganz genügend. Das gilt hauptsächlich für Reihen mit kleinen Größen von wechselnden Zeichen. Deswegen muß man die Summe $R_0 \sin v + S_0 (\cos v + \cos E)$ als ganz unsicher betrachten; es ist also die Störung in der Exzentrizität ebenfalls ganz unsicher. Die übrigen Summen aber, wie $-R_0 \cos v + S_0 \left(\frac{r}{a \cos^2 \varphi} + 1 \right) \sin v$, $W_0 \cos u$, $W_0 \sin u$, $2 \frac{r}{a} R_0$, stimmen ziemlich gut. Wenn man für die Marsmasse nach Newcomb den Wert 1:3093500 annimmt, erhält man folgende Resultate:

$$\begin{aligned}\left[\frac{d\pi}{dt} \right] &= + 0.07222 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] &= - 0.00043 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] &= - 0.14679 & \left[\frac{di}{dt} \right] &= + 0.00780\end{aligned}$$

und es ergibt sich für die Kontrolle:

$$\sin \varphi \cdot \frac{1}{2} A_1^{(s)} + \cos \varphi \cdot B_0^{(c)} = - 0.00013.$$

Für die drei anderen Planeten: Erde, Jupiter und Saturn wenden wir die Lagrange'sche Methode nach Charlier's ²⁾ Angaben an

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

²⁾ Charlier. Mechanik des Himmels. Bd. I.

Nach dieser Methode muß man zuerst für die gewählte Epoche die Koeffizienten M und N und die entsprechenden Werte β und δ berechnen. Dann muß man die Ausdrücke:

$$b = \sum_{i=1}^n (o, i), \quad E_r = \sum_{i=1}^n [o, i] M_r^{(i)}, \quad F_r = \sum_{i=1}^n (o, i) N_r^{(i)}$$

bilden und dann zu den Gleichungen übergehen, die zur Berechnung der Säkularstörungen führen. Es sind die Gleichungen:

$$e \cos \pi = A \cos (b t + B) + \sum G_r \cos (s_r t + \beta_r)$$

$$e \sin \pi = A \sin (b t + B) + \sum G_r \sin (s_r t + \beta_r)$$

$$\sin i \cos \Omega = C \cos (-b t + D) + \sum H_r \cos (\sigma_r t + \delta_r)$$

$$\sin i \sin \Omega = C \sin (-b t + D) + \sum H_r \sin (\sigma_r t + \delta_r).$$

Nach diesen Formeln erhält man folgende Ausdrücke der Säkularstörungen durch die drei Planeten:

$$\left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 30.6540 \quad \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.7494$$

$$\left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 29.0378 \quad \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.2290.$$

Wenn man nun die früher erhaltenen Marsstörungen mit den jetzt erhaltenen Störungen der drei Planeten vereinigt, so erhält man folgende Säkularstörungen:

$$\left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 30.72622 \quad \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.74897$$

$$\left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 29.18459 \quad \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.22120.$$

Man kann hier noch eine Bemerkung hinzufügen. Da die Brucia-Bahn in ihrer gegenwärtigen Lage die Mars-Bahn nicht durchsetzt, so kann man eigentlich die Lagrange'sche Methode auch auf die Marsstörungen anwenden. Wenn man diese Rechnung durchführt, erhält man folgende Störungen der vier Planeten:

$$\left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 30.8086 \quad \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.7535$$

$$\left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 29.2315 \quad \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.2273.$$

Diese Resultate weichen von den früher erhaltenen ein wenig ab. Doch in dem Falle, wo es sich um qualitative Resultate handelt, spielt diese Abweichung keine bedeutende Rolle, umso mehr, als die Störung in der Exzentrizität nach der Gauß-Hill'schen Methode als unsicher bezeichnet wurde. Das ist der Grund, warum wir bei den Untersuchungen der Störungen der weiter angegebenen Planeten die Lagrange'sche Methode, als die viel kürzere, anwenden.

Jetzt gehen wir zu unserer Hauptfrage über. Es handelt sich darum, wie sich die Radien-Vektoren in der Nähe des gemeinsamen Knotens verhalten, mit anderen Worten, ob man im Laufe der Zeit wegen der Säkularstörungen eine solche Epoche herausfinden kann, wo die Radien-Vektoren der zwei Planeten in der Nähe des gemeinsamen Knotens beinahe gleich sind. Dann muß selbstverständlich der Einfluß des Mars sehr stark hervortreten und die Bahn der Brucia stark ändern.

Wenn man mit i , Ω , i' , Ω' die Neigung und Knotenlänge der Brucia- und der Mars-Bahn in bezug auf die Ekliptik, dann mit I die gegenseitige Neigung dieser zwei Bahnen und mit II und II' die Winkelentfernungen der zwei Perihelien vom aufsteigenden Knoten der Mars Bahn in bezug auf die Brucia-Bahn bezeichnet, bekommt man folgende Formeln:

$$\sin I \cos (II - \omega) = -\sin i \cos i' + \cos i \sin i' \cos (\Omega' - \Omega)$$

$$\sin I \sin (II - \omega) = -\sin i' \sin (\Omega' - \Omega)$$

$$\sin I \cos (II' - \omega') = \cos i \sin i' - \sin i \cos i' \cos (\Omega' - \Omega)$$

$$\sin I \sin (II' - \omega') = -\sin i \sin (\Omega' - \Omega).$$

Aus diesen Gleichungen können wir II und II' berechnen. Da weiter π und π' also auch ω und ω' bekannt sind, kann man leicht die Länge des gemeinsamen Knotens der zwei Bahnen bestimmen. Damit findet man ohne weiteres die Anomalien und die Radien-Vektoren beider Planeten im Momente, wenn sie sich auf der Knotenlinie befinden.

Für die gegenwärtige Lage der zwei Bahnen findet man auf grund dieser Formeln, daß die Länge des gemeinsamen Knotens (auf der Mars-Bahn ist es der aufsteigende Knoten) ungefähr 281° beträgt. Da aber das Brucia-Perihel um 293° und das Mars-Perihel um 334° liegt, so sieht man, daß in dieser Lage die Radien-Vektoren stark voneinander abweichen müssen, weil die mittlere Entfer-

nung der Brucia viel größer ist, als die des Mars, und die beider Perihelien nicht weit (in der Länge) vom gemeinsamen Knoten entfernt sind. In der Tat findet man für den gemeinsamen Knoten die Werte der Radien-Vektoren: $r_B = 1.570$, $r_M = 1.430$.

Im Laufe der Zeit verschieben sich die Bahnen, und infolgedessen verschiebt sich auch die Knotenlinie; außerdem ändern sich auch die Lagen der Perihelien. Man muß also untersuchen, wie sich die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie infolge solcher Verschiebungen verändern und ob sie nicht im Laufe der Zeit nähere Werte erhalten. Für jede solche Epoche sind die Bahnen auf die bewegliche Ekliptik nach Oppolzers Formeln bezogen und alle entsprechenden Störungen berücksichtigt worden.

Für die Epoche $t + 10\,000$ Jahre (wo $t = 1900.0$) findet eine große Annäherung des Brucia-Perihels (160°) an den gemeinsamen Knoten (den absteigenden der Mars-Bahn) (161°) statt. In dieser Epoche liegt aber auch das Mars-Perihel (158°) in der Nähe des Knotens und deswegen sind die Radien-Vektoren ungleich, nämlich $r_B = 1.489$, $r_M = 1.368$.

Nach einigen Untersuchungen kommt man zu der Epoche $t + 18\,710$ Jahre, für die man findet:

$$\begin{array}{ll} \pi_B = 4^\circ 45' 0'' & \varphi_B = 19^\circ 51' 9'' \\ \pi_M = 315^\circ 13' 40'' & \varphi_M = 6^\circ 9' 50'' \\ \Omega_B = 211^\circ 18' 42'' & i_B = 18^\circ 37' 55'' \\ \Omega_M = 158^\circ 7' 44'' & i_M = 2^\circ 10' 30'' \end{array}$$

Die Länge des gemeinsamen Knotens (des aufsteigenden der Mars-Bahn) beträgt ungefähr 37° . Diese Lage des Knotens ist in bezug auf die Längen der Perihelien schon viel günstiger: man erhält für die Radien-Vektoren auf der gemeinsamen Knotenlinie die Werte: $r_B = 1.4833$, $r_M = 1.4829$. Man kommt also in dieser Epoche zu einem Durchschnitte der Bahnen, und selbstverständlich werden dann die Marsstörungen eine überwiegende Rolle spielen und die Brucia-Bahn stark ändern. Man könnte wohl auch die Planeten auf ihren Bahnen verfolgen und sehen, wie groß die wirkliche Annäherung sein kann, und wie sich die Störungen dann verhalten. Diese Frage ist für die Eros-Bahn¹⁾ durchstudiert worden, und man fand eine starke Umformung der Eros-Bahn. Man

¹⁾ Bulletin de l'Académie des Sciences des Cracovie. Décembre 1905. S. 847.

kann also voraussehen, daß in diesem Falle eine analoge Antwort sich ergeben wird, weshalb eine besondere Diskussion hier unterbleiben kann.

Es handelt sich noch um die Vergangenheit. Es ist schon oben erwähnt worden, daß in der gegenwärtigen Lage die Perihel-Längen der Bahnen sich voneinander nur um 42° unterscheiden. Wenn man also auch in der nächsten Vergangenheit eine Epoche finden kann, wo das Perihel der Brucia-Bahn auf die gemeinsame Knotenlinie fällt, wo also die Lage der Brucia-Bahn am günstigsten ist, ist das Perihel der Mars-Bahn nur um 45° (in der Länge) von dem Knoten entfernt. Dann ist der Radius-Vektor der Mars-Bahn auf der Knotenlinie viel kleiner als der der Brucia-Bahn, und es kann von einem Schnitte der Bahnen keine Rede sein.

Das ist die Epoche $t-600$ Jahre, wo $r_B=1.569$ und $r_M=1.418$ ist,

Eine günstige Lage für die Brucia-Bahn findet man wieder in der Epoche $t-10000$ Jahre, wo das Perihel der Brucia-Bahn sich nahe am gemeinsamen Knoten befindet. Es wiederholen sich aber in dieser Epoche analoge Verhältnisse, wie in der früher erwähnten, und man bekommt die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie: $r_B=1.672$, $r_M=1.552$. Hier aber tritt ein neuer Umstand hervor. Wegen der Säkularstörungen ist die Exzentrizität der Brucia-Bahn in der Vergangenheit kleiner und bei der letzterwähnten Epoche kommt man schon zu den Grenzwerten, wo die Periheldistanz der Brucia der Apheldistanz des Mars ungefähr gleich ist.

In dieser Zeit wäre also ein Schnitt der Bahnen nur dann möglich, wenn diese zwei Punkte gleichzeitig in einem Knoten lägen, was jedoch nicht stattfindet. Aus dem Grunde kann auch, wenn sich noch in der früheren Epoche günstige Lagen der Perihelien finden ließen, von einem Schnitt der Bahnen keine Rede mehr sein, weil die Periheldistanz der Brucia-Bahn dann größer ist als die Apheldistanz der Mars-Bahn. So findet man für die Epoche $t-23000$ Jahre die Radien-Vektoren auf der gemeinsamen Knotenlinie $r_B=1.739$, $r_M=1.598$.

Wir kommen also zu dem Schlusse:

Für Brucia existiert eine Epoche in der Zukunft, nämlich in 18710 Jahren, wo die Bahn zum Schnitte mit der Mars-Bahn gelangt. In der Vergangenheit gab es nur Annäherungen der beiden Bahnen, aber es hat kein Schnitt stattgefunden.

(391) Ingeborg.

Wie schon früher erwähnt wurde, wollen wir jetzt für alle vorstehenden Planeten die Säkularstörungen nach der Lagrange'schen Methode (nach Charlier) berechnen

Die auf das Äquinoktium 1900.0 reduzierten Elemente für die Epoche und Oskulation 1906 Jan. 13.0 sind¹⁾:

$$\begin{aligned}\pi &= 145^{\circ} 1' 2'' & \varphi &= 18^{\circ} 0' 7.''6 & \Omega &= 212^{\circ} 33' 42'' \\ i &= 23^{\circ} 2' 53'' & lga &= 0.36544.\end{aligned}$$

Für die gegenwärtige Lage der Bahnen ist die Länge des gemeinsamen Knotens $\Omega_{IM} = 34^{\circ}$ (annähernd) und die Radien-Vektoren der zwei Bahnen betragen auf dem aufsteigenden Knoten der Mars-Bahn: $r_I = 2.137$, $r_M = 1.430$, auf dem absteigenden: $r_I = 1.707$, $r_M = 1.572$. Die Perihelien der Ingeborg und des Mars sind so gegen den Knoten gelegen, daß man einen Schnitt der Bahnen voraussehen kann, und die Werte der angegebenen Radien-Vektoren zeigen, daß dies in dem absteigenden Knoten der Mars-Bahn stattfinden muß.

Man erhält für die Säkularstörungen die Werte:

$$\begin{aligned}\left[\frac{d\pi}{dt}\right] &= + 39.1340 & \left[\frac{d\varphi}{dt}\right] &= - 0.6830 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt}\right] &= - 37.2403 & \left[\frac{di}{dt}\right] &= + 0.9566.\end{aligned}$$

Mit diesen Werten kann man die Zukunft verfolgen und man findet leicht eine Epoche $t + 2215$ Jahre, wo die Bahnen sich schneiden.

Die Elemente für diese Epoche sind:

$$\begin{aligned}\pi_I &= 200^{\circ} 7' 55'' & \varphi_I &= 17^{\circ} 34' 35'' \\ \pi_M &= 15 \quad 1 \quad 43 & \varphi_M &= 5 \quad 27 \quad 48 \\ \Omega_I &= 221^{\circ} 5' 26'' & i_I &= 23^{\circ} 23' 36'' \\ \Omega_M &= 65 \quad 48 \quad 47 & i_M &= 1 \quad 50 \quad 33\end{aligned}$$

Die Länge des gemeinsamen Knotens beträgt ungefähr 43° , und die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie (für den absteigenden Knoten der Mars-Bahn) sind: $r_I = 1.6489$, $r_M = 1.6489$.

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

Ebenso kann man die Vergangenheit durchstudieren; für die Epoche $t - 4490$ findet man die Elemente:

$$\begin{array}{ll} \pi_I = 34^\circ 14' 38'' & \varphi_I = 18^\circ 51' 15'' \\ \pi_M = 251 \ 58 \ 2 & \varphi_M = 5 \ 6 \ 15 \\ \Omega_I = 195^\circ 46' 37'' & i_I = 22^\circ 14' 9'' \\ \Omega_M = 14 \ 37 \ 55 & i_M = 1 \ 54 \ 23 \end{array}$$

und hiermit die Länge des gemeinsamen Knotens ungefähr 16° . Dann erhält man die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie (für den aufsteigenden Knoten der Mars-Bahn): $r_I = 1.5903$, $r_M = 1.5902$.

Wir gelangen also zu dem Schlusse:

In der Zukunft, nämlich in 2215 Jahren, werden sich die Ingeborg- und Mars-Bahn schneiden; ebenso existierte eine solche Epoche in der Vergangenheit, nämlich vor 4490 Jahren.

(512) Taurinensis.

Auf grund der Elemente ¹⁾:

$$\begin{array}{lll} \pi = 246^\circ 40' 51'' & \varphi = 14^\circ 23' 28.''7 & \Omega = 107^\circ 1' 32'' \\ i = 8^\circ 40' 2'' & lga = 0.33703, & \end{array}$$

die sich auf die Epoche und Oskulation 1903 Juli 16.5 beziehen und auf das Äquinoktium 1900.0 reduziert sind, berechnet man nach der Lagrange'schen Methode folgende Werte der Säkularstörungen:

$$\begin{array}{ll} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] = + 33.5420 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] = + 0.6544 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] = - 26.8620 & \left[\frac{di}{dt} \right] = - 0.0844. \end{array}$$

In der gegenwärtigen Lage der Bahnen ist der gemeinsame Knoten $\Omega_{TM} = 299^\circ$ (ungefähr), und die Radien-Vektoren auf demselben: $r_T = 1.768$, $r_M = 1.392$. Der gemeinsame Knoten liegt zwischen den beiden Perihelien und deren Winkelentfernungen (in der Länge) vom Knoten sind verhältnismäßig nicht groß. Das hat zur

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

Folge, daß im Laufe der Zeit, wenn das Perihel der Taurinensis-Bahn sich in der Nähe des Knotens befinden wird, das Mars-Perihel noch weit (in der Länge) vom gegenüberliegenden Knoten entfernt sein wird. In solcher Lage ist kein Schnitt der Bahnen möglich.

Für die Epoche $t + 3000$ Jahre (wo $\pi_T = 317^\circ$ und $\Omega_{TM} = 315^\circ$ ist) sind die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie gleich: $r_T = 1.612$, $r_M = 1.470$.

Dann für die nächste Epoche, nämlich $t + 13000$ Jahre, wo das Taurinensis-Perihel sich wieder dem gemeinsamen Knoten sehr nahe befindet, bekommt man keine günstige Lage der Bahnen, und die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie erhalten die Werte: $r_T = 1.547$, $r_M = 1.370$.

Erst für eine weitere Epoche $t + 23000$ Jahre, wo sich die genannte Lage des Taurinensis-Perihels wiederholt, erhält man die Werte der Radien-Vektoren: $r_T = 1.478$, $r_M = 1.419$. Diese Lage der Bahnen ergibt eine größere Annäherung, doch findet überhaupt kein Schnitt statt.

Für die Vergangenheit verhält sich die Sache ganz analog: für die Epoche $t - 7000$ Jahre findet man die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie: $r_T = 1.680$, $r_M = 1.594$.

Man gelangt also zu folgendem Schlusse:

In gewissen Epochen kommen starke Annäherungen der zwei Bahnen vor, doch findet kein Schnitt der Bahnen statt.

(475) Ocllo.

Dieser Planet unterscheidet sich von den früheren durch seine größere mittlere Entfernung von der Sonne, und nur wegen seiner sehr großen Exzentrizität kann man von einer Annäherung an die Mars-Bahn sprechen.

Die Elemente¹⁾ für die Epoche und Oskulation 1901 Sept. 30.5 und auf das Äquinoktium 1900.0 reduziert, haben folgende Werte:

$$\begin{aligned} \pi &= 301^\circ 29' 45'' & \varphi &= 22^\circ 19' 31'' & \Omega &= 35^\circ 48' 3'' \\ i &= 18^\circ 38' 10'' & \lg a &= 0.41282. \end{aligned}$$

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

In der gegenwärtigen Lage der Bahnen, wo die Länge des gemeinsamen Knotens ungefähr 214° beträgt, sind die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie gleich: $r_o = 2.173$, $r_M = 1.570$.

Die Säkularstörungen haben die Werte:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] &= + 47.1380 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] &= + 1.3570 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] &= - 48.0160 & \left[\frac{di}{dt} \right] &= - 1.2117. \end{aligned}$$

In der ersten Epoche $t + 3450$ Jahre, wo das Oello-Perihel sich nahe an der Knotenlinie befindet, liegt auch das Mars-Perihel in der Nähe der Knotenlinie, deswegen ist der Unterschied der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie sehr groß; sie erhalten die Werte: $r_o = 1.550$, $r_M = 1.377$.

Wenn man eine weitere Epoche $t + 10\,000$ Jahre wählt, wo das Oello-Perihel sich wieder der gemeinsamen Knotenlinie nähert, findet man die Werte der Radien-Vektoren auf der Knotenlinie: $r_o = 1.450$, $r_M = 1.437$.

Man findet also schon in dieser Epoche eine große Annäherung der Bahnen und bei einer weiteren Entfernung von der gegenwärtigen Epoche, nämlich in der Epoche $t + 14560$ Jahre, kommt man zu einem Schnitte der Bahnen; die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie erhalten dann den Wert: 1.676.

Für die Vergangenheit ist die Sache schon deswegen ungünstiger, weil die Exzentrizität der Oello-Bahn sich verringert.

Die letzte Annäherung der Bahnen findet man in der Epoche $t - 3200$, wo die Radien-Vektoren auf der Knotenlinie die Werte erhalten: $r_o = 1.655$, $r_M = 1.444$. Früher gab es auch nur Annäherungen.

Wenn man noch die neu berechneten Elemente¹⁾ von Strömgren, auf grund der Beobachtungen im Jahre 1905, berücksichtigt, erhält man folgende Werte der Säkularstörungen:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\pi}{dt} \right] &= + 47.1435 & \left[\frac{d\varphi}{dt} \right] &= + 1.3660 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt} \right] &= - 48.0080 & \left[\frac{di}{dt} \right] &= - 1.2165, \end{aligned}$$

¹⁾ Astronom. Nachrichten Bd. 172. S. 191.

welche beinahe mit den früheren übereinstimmen und keinen wesentlichen Einfluß auf die Schlußresultate haben.

Man kommt also zu dem Schlusse:

In der Zukunft kann es nach einigen Annäherungen der Bahnen zum Schnitte der Bahnen (ungefähr in 14560 Jahren) kommen.

In der Vergangenheit gab es nur Annäherungen der Bahnen, es hat aber kein Schnitt stattgefunden.

1900 GA

Die Bahn dieses Planeten ist zu unsicher, da zur Zeit noch wenig Beobachtungen vorliegen; deswegen kann eigentlich von seinen Störungen keine Rede sein.

Wenn aber weitere Beobachtungen die jetzt bekannte Bahn, also die Elemente ¹⁾:

$$\begin{aligned}\pi &= 196^{\circ} 8' 5'', & \varphi &= 16^{\circ} 22' 55'', & \Omega &= 97^{\circ} 36' 56'' \\ i &= 6^{\circ} 56' 23'', & \lg a &= 0.33330\end{aligned}$$

bestätigt haben werden, dann kann man auf grund der entsprechenden Säkularstörungen:

$$\begin{aligned}\left[\frac{d\pi}{dt}\right] &= + 33.8990 & \left[\frac{d\varphi}{dt}\right] &= + 0.0880 \\ \left[\frac{d\Omega}{dt}\right] &= - 25.3334 & \left[\frac{di}{dt}\right] &= - 0.2013\end{aligned}$$

erwarten, daß die Bahnen zum Schnitte gelangen.

So kommen für die Epoche $t + 4900$ die Bahnen zum Schnitte, und die Radian-Vektoren auf der Knotenlinie erhalten die Werte: $r = 1.5465$, $r_M = 1.5465$.

Ebenso in der Vergangenheit, in der Epoche $t - 2235$ Jahre, erhalten die Radian-Vektoren auf der Knotenlinie den Wert: 1.6571.

Man kann also folgern:

Wenn die Lage der Bahn 1900 GA der jetzt bekannten wirklich entspricht, so finden zwei Schnitte mit der Mars-Bahn statt

¹⁾ Astronom. Jahrbuch für 1908.

nämlich in der Zukunft ungefähr in der Epoche nach 4900 und in der Vergangenheit in der Epoche vor 2235 Jahren.

Ergebnis.

Stellt man diese Resultate zusammen, so findet man (vom Planeten 1900 GA wegen der Unsicherheit seiner Bahn abgesehen), daß ein Planet sich im gewissen Sinne dem Eros analog verhält. Es ist der Planet (391) Ingeborg. Zwar schneiden sich in der gegenwärtigen Lage die Bahnen dieses Planeten und des Mars nicht, doch infolge der Säkularstörungen verschiebt sich die Bahn so, daß sie in gewissen Epochen zum Schnitte mit der Marsbahn gelangen muß. Derartige letzte Epoche lag um das Jahr 2590 v. Chr., die nächste wird um das Jahr 4115 n. Chr. eintreten. In diesen Epochen werden die Marsstörungen eine außerordentliche Rolle spielen und die Bahn stark ändern.

Ferner findet man zwei Planeten: (323) Brucia und (475) Oello, wo überhaupt in gewissen Epochen starke Annäherungen stattfinden, und es können sich in entfernten Epochen in der Zukunft die Bahnen mit der Mars-Bahn schneiden; in der Vergangenheit aber fanden nur Annäherungen der Bahnen statt.

Endlich findet man, daß die Bahn des Planeten (512) Taurinensis in gewissen Epochen sich stark an die Mars-Bahn nähert, doch kommt es zum Schnitt der Bahnen nicht.

Analoge Annäherungen der Bahnen der kleinen Planeten an die Mars-Bahn kann man auch für andere Planeten voraussehen, wie z. B. für die Planeten (164), (228), (290), (413) u. s. w. Überhaupt sind diese Annäherungen nicht so stark, wie für die früher erwähnten Planeten.

TAFEL.

<i>E</i>	<i>lgr</i>	<i>v</i>	<i>A</i>	<i>lg B</i>	ϵ	<i>log g</i>	<i>h</i>	<i>l</i>	<i>G</i>
0	0.19342	0° 0' 0"	5.09615	0.40465	321° 0' 42"	8.71120	2.85120	2.22480	2.82060
7.5	0.19573	9 56 6	5.15654	0.40790	329 51 0	8.52204	2.96335	2.17304	2.94881
15	0.19990	19 48 23	5.24022	0.41196	338 39 16	8.15048	3.11113	2.10894	3.10657
22.5	0.20669	29 33 8	5.34682	0.41691	347 25 39	7.81382	3.28021	2.04646	3.27860
30	0.21584	39 7 24	5.47558	0.42286	356 20 7	6.79990	3.46316	1.99226	3.46304
37.5	0.22709	48 28 12	5.62675	0.42998	4 51 32	7.02012	3.63678	1.94982	3.65661
45	0.24007	57 33 30	5.79946	0.43832	13 28 30	7.91540	3.85890	1.92042	3.85780
52.5	0.25441	66 21 55	5.99320	0.44793	21 59 5	8.34682	4.06925	1.90340	4.06672
60	0.26973	74 52 36	6.20689	0.45877	30 21 10	8.62906	4.28640	1.90034	4.28223
67.5	0.28568	83 5 10	6.43925	0.47074	38 32 25	8.83494	4.51005	1.90905	4.50420
75	0.30190	90 59 47	6.68796	0.48361	46 30 53	8.99294	4.73985	1.92796	4.73244
82.5	0.31809	98 36 59	6.95028	0.49713	54 15 0	9.11730	4.97438	1.95574	4.96562
90	0.33396	105 57 36	7.22260	0.51097	61 43 48	9.21600	5.21242	1.99004	5.20258
97.5	0.34927	113 2 41	7.50048	0.52480	68 56 50	9.29398	5.45202	2.02831	5.44142
105	0.36382	119 53 22	7.77936	0.53831	75 54 16	9.35444	5.69023	2.06898	5.67920
112.5	0.37740	126 30 55	8.05249	0.55116	82 36 42	9.39946	5.92265	2.10969	5.91149
120	0.38990	132 56 42	8.31509	0.56311	89 5 11	9.43048	6.14656	2.14838	6.13555
127.5	0.40118	139 12 5	8.56021	0.57391	95 21 4	9.44840	6.35603	2.18403	6.34540
135	0.41112	145 18 25	8.78101	0.58332	101 25 51	9.45362	6.54558	2.21528	6.53531
142.5	0.41966	151 16 58	8.97203	0.59122	107 21 8	9.44636	6.71076	2.24112	6.70141
150	0.42672	157 9 10	9.12730	0.59744	113 8 46	9.42636	6.84613	2.26102	6.83760
157.5	0.43228	162 56 19	9.24273	0.60191	118 50 34	9.39316	6.94807	2.27451	6.94043
165	0.43625	168 39 37	9.31292	0.60452	124 28 13	9.34572	7.01150	2.28128	7.00480

172.5	0.43866	174	20	27	9.33725	0.60524	130	3	44	9.28258	7.03646	2.28064	7.03072
180	0.43946	180	0	0	9.31290	0.60405	135	39	2	9.20148	7.01888	2.27388	7.01410
187.5	0.43866	185	39	33	9.24063	0.60093	141	15	48	9.09902	6.96032	2.25996	6.95668
195	0.43625	191	20	23	9.12134	0.59587	146	56	11	8.96982	6.86154	2.23965	6.85860
202.5	0.43228	197	3	41	8.95947	0.58899	152	42	4	8.80528	6.72644	2.21288	6.72434
210	0.42672	202	50	50	8.75719	0.58026	158	35	34	8.58948	6.55692	2.18012	6.55557
217.5	0.41966	208	43	2	8.52142	0.56988	164	38	37	8.29006	6.35858	2.14268	6.35785
225	0.41112	214	41	35	8.25761	0.55794	170	53	12	7.81970	6.13682	2.10064	6.13655
232.5	0.40118	220	47	55	7.97297	0.54465	177	21	29	6.72096	5.89728	2.05554	5.89726
240	0.38990	227	3	18	7.67406	0.53024	184	5	13	7.07070	5.64512	2.00879	5.64506
247.5	0.37740	233	29	5	7.36864	0.51502	191	6	3	7.90344	5.38680	1.96169	5.38637
255	0.36382	240	6	38	7.06437	0.49935	198	25	19	8.30248	5.12757	1.91665	5.12635
262.5	0.34927	246	57	19	6.76662	0.48360	206	3	47	8.55722	4.87072	1.87575	4.86824
270	0.33396	254	2	24	6.48239	0.46826	214	1	27	8.73656	4.62032	1.84172	4.61626
277.5	0.31809	261	23	1	6.21640	0.45376	222	17	39	8.86784	4.37955	1.81670	4.37295
285	0.30190	269	0	13	5.97297	0.44053	230	50	32	8.96450	4.14896	1.80386	4.13943
292.5	0.28568	276	54	50	5.75538	0.42896	239	37	39	9.03408	3.93033	1.80490	3.91726
300	0.26973	285	7	24	5.56585	0.41928	248	35	40	9.08088	3.72440	1.82130	3.70717
307.5	0.25441	293	38	5	5.40593	0.41168	257	40	57	9.10752	3.53098	1.85480	3.50891
315	0.24007	302	26	30	5.27605	0.40609	266	49	51	9.11524	3.35134	1.90436	3.32391
322.5	0.22709	311	31	48	5.17613	0.40242	275	59	15	9.10448	3.18628	1.96970	3.15216
330	0.21584	320	52	36	5.10547	0.40045	285	6	48	9.07470	3.03807	2.04725	2.99631
337.5	0.20669	330	26	52	5.06356	0.39992	294	11	7	9.02442	2.91391	2.12950	2.86359
345	0.19990	340	11	37	5.04863	0.40056	303	11	16	8.95082	2.82602	2.20246	2.76911
352.5	0.19573	350	3	54	5.05991	0.40218	312	7	38	8.34914	2.79955	2.23991	2.74942
					168.68337	11.92072	4215	6	48		118.81942	49.38038	118.54634
					168.68509	11.92081	4035	6	46		118.82123	49.38022	118.54646

TAFEL.

E	G'	G''	θ	$lg K$	$lg L'$	$lg N$	$lg N$	$lg P$	$lg Q$	$lg V$
0	2.26345	0.00806	63° 39' 10"	0.58005	0.98600	0.95436	0.62528	0.70812	1.12806	1.12672
7.5	2.19273	0.00515	59 36 30	0.48024	0.87035	0.83149	0.50006	0.42961	0.86115	0.86032
15	2.11565	0.00215	55 37 40	0.39831	0.77360	0.72772	0.38420	0.17264	0.61934	0.61875
22.5	2.04904	0.00097	52 14 36	0.33873	0.70209	0.65045	0.31235	9.98282	0.44699	0.44685
30	1.99248	0.00009	49 20 8	0.29370	0.64736	0.59095	0.25014	9.81856	0.30162	0.30161
37.5	1.95013	0.00015	46 54 40	0.25992	0.60588	0.54566	0.20343	9.68313	0.18600	0.18598
45	1.92263	0.00111	44 54 55	0.23141	0.57431	0.51107	0.16882	9.57021	0.09343	0.09329
52.5	1.90919	0.00286	43 16 15	0.21482	0.54992	0.48428	0.14328	9.47410	0.01801	0.01766
60	1.90972	0.00520	41 56 13	0.19982	0.53115	0.46362	0.12496	9.39173	9.95639	9.95577
67.5	1.92280	0.00790	40 51 14	0.18819	0.51656	0.44753	0.11194	9.31974	9.90509	9.90420
75	1.94606	0.01068	39 57 48	0.17900	0.50497	0.43474	0.10267	9.25552	9.86135	9.86005
82.5	1.97784	0.01334	39 13 36	0.17162	0.49566	0.42446	0.09605	9.19743	9.82337	9.82200
90	2.01556	0.01568	38 36 7	0.16553	0.48795	0.41594	0.09113	9.14404	9.78955	9.78802
97.5	2.05649	0.01758	38 3 9	0.16030	0.48132	0.40860	0.08714	9.09124	9.75861	9.75698
105	2.09898	0.01897	37 34 0	0.15576	0.47557	0.40223	0.08376	9.04787	9.73026	9.72854
112.5	2.14068	0.01983	37 7 25	0.15170	0.47040	0.39652	0.08074	9.00484	9.70411	9.70239
120	2.17354	0.02015	36 42 39	0.14797	0.46567	0.39127	0.07781	8.96492	9.67980	9.67810
127.5	2.21465	0.01398	36 20 4	0.14463	0.46142	0.38636	0.07521	8.92897	9.65794	9.65631
135	2.24472	0.01937	35 59 43	0.14167	0.45763	0.38227	0.07303	8.89754	9.63874	9.63721
142.5	2.26885	0.01838	35 41 28	0.13904	0.45428	0.37865	0.07130	8.87088	9.62260	9.62118
150	2.28662	0.01707	35 25 51	0.13681	0.45144	0.37530	0.07023	8.84969	9.60974	9.60845
157.5	2.29765	0.01551	35 13 10	0.13502	0.44915	0.37297	0.07000	8.83443	9.60061	9.59945
165	2.30173	0.01375	35 3 22	0.13365	0.44741	0.37102	0.07073	8.82564	9.59550	9.59448

172.5	2.29824	0.01186	34 56 27	0.13269	0.44617	0.36965	0.07237	8.82308	9.59429	9.59342
180	2.28857	0.00991	34 53 33	0.13229	0.44566	0.36908	0.07530	8.82780	9.59780	9.59707
187.5	2.27175	0.00795	34 53 52	0.13233	0.44572	0.36915	0.07926	8.83918	9.60551	9.60491
195	2.24864	0.00605	34 58 2	0.13291	0.44646	0.36997	0.08444	8.85786	9.61779	9.61732
202.5	2.21926	0.00428	35 5 22	0.13393	0.44776	0.37142	0.09065	8.88255	9.63414	9.63381
210	2.18419	0.00271	35 16 20	0.13547	0.44973	0.37360	0.09769	8.91384	9.65450	9.65428
217.5	2.14484	0.00143	35 31 2	0.13755	0.45238	0.37654	0.10571	8.95127	9.67884	9.67873
225	2.10142	0.00051	35 49 11	0.14014	0.45570	0.38022	0.11440	8.99418	9.70666	9.70661
232.5	2.05561	0.00004	36 11 10	0.14333	0.45976	0.38472	0.12 67	9.04213	9.73774	9.73774
240	2.00895	0.00010	36 37 28	0.14720	0.46469	0.39019	0.13346	9.09481	9.77198	9.77197
247.5	1.96288	0.00076	37 8 18	0.15133	0.47057	0.39671	0.14355	9.15140	9.80890	9.80883
255	1.91991	0.00204	37 44 49	0.15743	0.47769	0.40459	0.15406	9.21179	9.84867	9.84847
262.5	1.88216	0.00394	38 28 32	0.16432	0.48642	0.41424	0.16522	9.27618	9.89173	9.89132
270	1.85235	0.00638	39 21 14	0.17288	0.49725	0.42622	0.17743	9.34490	9.93876	9.93805
277.5	1.83250	0.00920	40 24 47	0.18360	0.51077	0.44115	0.19122	9.41863	9.99069	9.98962
285	1.82559	0.01219	41 42 30	0.19733	0.52802	0.46017	0.20776	9.49934	0.04971	0.04821
292.5	1.83303	0.01506	43 16 43	0.21491	0.55003	0.48440	0.22827	9.58902	0.11803	0.11609
300	1.85604	0.01751	45 10 23	0.23759	0.57826	0.51540	0.25488	9.69046	0.19869	0.19632
307.5	1.89612	0.01925	47 27 37	0.26729	0.61496	0.55559	0.28875	9.80861	0.29679	0.29407
315	1.93209	0.02010	50 10 16	0.30609	0.66247	0.60743	0.33379	9.94772	0.41695	0.41398
322.5	2.02376	0.01994	53 23 12	0.35793	0.71763	0.67553	0.39406	0.10901	0.56825	0.56523
330	2.10782	0.01880	57 7 20	0.42741	0.80317	0.76490	0.47409	0.32364	0.75968	0.75668
337.5	2.19664	0.01682	61 14 17	0.51823	0.91464	0.87867	0.57639	0.57213	0.99561	0.99284
345	2.27355	0.01448	65 2 35	0.61912	1.03068	1.00150	0.68654	0.82810	1.24348	1.24111
352.5	2.30151	0.01117	66 14 50	0.65527	1.07171	1.04468	0.71919	0.90890	1.32287	1.32100
	49.89626	0.24276	1028 41 17	5.57254	3.64784	2.08396	4.91610	6.18072	0.80845	0.78106
	49.89835	0.24335	1028 48 16	5.57742	3.64555	2.08962	4.92981	6.19228	0.82789	0.80093

TAFEL.

E	$lg J_1$	$lg J_2$	$lg J_3$	$lg F_2$	$lg F_3$	$lg R_0$	$lg S_0$	$lg W_0$
0	0.36199	9.25869n	8.73400	9.514.8	8.882.5	0.58040n	9.88066n	0.04748
7.5	0.35756	9.26529n	9.13618	9.41980	8.76809	0.41075n	9.79825n	0.06056
15	0.35121	9.24358n	9.33304	9.28402	8.60011	0.27798n	9.64556n	9.97964
22.5	0.34397	9.18287n	9.45975	9.06569	8.33336	0.20693n	9.49759n	9.91767
30	0.33642	9.06194n	9.54949	8.55873	7.76383	0.15348n	9.31628n	9.85343
37.5	0.32951	8.81671n	9.61555	8.66844n	7.78414n	0.11828n	9.09029n	9.79952
45	0.32401	7.76641n	9.66447	9.11668n	8.10215n	0.09525n	8.74718n	9.75418
52.5	0.32040	8.77938	9.69999	9.33219n	8.10916n	0.08023n	7.13354n	9.71445
60	0.31890	9.10924	9.72423	9.47331n	7.78343n	0.07131n	8.63215	9.67864
67.5	0.31945	9.29157	9.73.49	9.57825n	7.89445	0.06666n	8.89348	9.64431
75	0.32180	9.41204	9.74340	9.65525n	8.45658	0.06478n	9.02399	9.60898
82.5	0.32555	9.49661	9.73920	9.71743n	8.74338	0.06441n	9.10058	9.57149
90	0.33027	9.55681	9.72568	9.76678n	8.93916	0.06517n	9.14545	9.52952
97.5	0.33553	9.59887	9.70215	9.80577n	9.08513	0.06634n	9.16870	9.48136
105	0.34093	9.62633	9.66739	9.83600n	9.19785	0.06711n	9.17597	9.42563
112.5	0.34619	9.64207	9.61922	9.85851n	9.28873	0.06782n	9.17038	9.36025
120	0.35103	9.64705	9.55404	9.87402n	9.35368	0.06803n	9.15351	9.28215
127.5	0.35528	9.64232	9.465.48	9.88298n	9.40469	0.06798n	9.12723	9.18724
135	0.35882	9.62829	9.34011	9.88559n	9.44061	0.06791n	9.09202	9.06703
142.5	0.36155	9.60498	9.14610	9.88196n	9.46267	0.06777n	9.04817	8.90352
150	0.36343	9.57191	8.75442	9.87196n	9.47149	0.06778n	8.99476	8.64355
157.5	0.36444	9.52812	8.46383n	9.85536n	9.46737	0.06843n	8.93039	7.92531
165	0.36458	9.47188	9.06674n	9.83161n	9.45006	0.06957n	8.85181	8.45088n

172·5	0·36386	9·40035	9·30933n	9·80007n	9·41903	0·07115n	8·75274	8·79574n
180	0·36233	9·30863	9·46156n	9·75952n	9·37313	0·07375n	8·62128	8·99374n
187·5	0·36003	9·18749	9·57039n	9·70829n	9·31054	0·07690n	8·42684	9·13229n
195	0·35702	9·01707	9·65298n	9·64369n	9·22928	0·08085n	8·05576	9·24092n
202·5	0·35338	8·73878	9·71750n	9·56142n	9·12162	0·08526n	7·62531n	9·33132n
210	0·34910	7·87852	9·76845n	9·45352n	8·98184	0·09000n	8·29863n	9·40965n
217·5	0·34471	8·56265n	9·80860n	9·30381n	8·79178	0·09482n	8·54925n	9·47944n
225	0·33993	8·88292n	9·83967n	9·06363n	8·50620	0·09959n	8·70252n	9·54235n
232·5	0·33512	9·04497n	9·86283n	8·51926n	7·89405	0·10409n	8·80801n	9·59963n
240	0·33050	9·14410n	9·87884n	8·69413	7·98992n	0·10789n	8·88241n	9·65200n
247·5	0·32634	9·20688n	9·88819n	9·11050	8·30453n	0·11083n	8·93146n	9·69951n
255	0·32287	9·24438n	9·89117n	9·31002	8·36652n	0·11299n	8·95708n	9·74263n
262·5	0·32043	9·26223n	9·88786n	9·43739	8·28880n	0·11442n	8·95761n	9·78182n
270	0·31925	9·26364n	9·87820n	9·52706	7·98123n	0·11559n	8·92758n	9·81766n
277·5	0·31957	9·25088n	9·86190n	9·59270	7·70942	0·11691n	8·85333n	9·85070n
285	0·32151	9·22624n	9·83848n	9·64103	8·36434	0·11981n	8·69871n	9·88254n
292·5	0·32507	9·19271n	9·80723n	9·67382	8·63132	0·12559n	8·29226n	9·91462n
300	0·33011	9·15497n	9·76697n	9·69222	8·79467	0·13622n	8·31702	9·94860n
307·5	0·33628	9·12008n	9·71599n	9·71254	8·90359	0·15548n	8·86034	9·98761n
315	0·34311	9·09674n	9·65161n	9·71640	8·97589	0·18731n	9·13770	0·03308n
322·5	0·34995	9·09293n	9·56934n	9·71102	9·01985	0·24074n	9·31298	0·08944n
330	0·35612	9·11143n	9·46115n	9·69613	9·03953	0·32906n	9·48924	0·15245n
337·5	0·36090	9·14746n	9·31033n	9·67099	9·03665	0·36760n	9·56701	0·20510n
345	0·36367	9·19109n	9·07133n	9·63419	9·01111	0·64691n	9·28798	0·13439n
352·5	0·36409	9·23131n	8·49388n	9·58335	8·96119	8·71724n	9·66344n	8·94704
						— 37·27685	— 0·24870	— 2·88593
						— 37·53072	— 0·33789	— 2·95034

TAFEL.

E	$R_0 \sin v + S_0 (\cos v + \cos E)$	$-R_0 \cos v + S_0 \left(\frac{r}{a \cos^2 \varphi} + 1 \right) \sin v$	$W_0 \cos u$	$W_0 \sin u$	$2 \frac{r}{a} R_0$
0	-1.51946	+3.80541	-1.07535	-0.29671	5.51813
7.5	-1.68629	2.34251	-1.03886	-0.49541	3.74583
15	-1.48568	1.51556	-0.77942	-0.55046	2.78580
22.5	-1.35838	1.12039	-0.58524	-0.58476	2.40267
30	-1.23855	0.86621	-0.41387	-0.58127	2.16965
37.5	-1.16224	0.70045	-0.27732	-0.56596	2.05324
45	-1.12038	0.57975	-0.16616	-0.54292	2.00627
52.5	-1.10337	0.47987	-0.07414	-0.51281	2.00314
60	-1.10502	0.38743	+0.00251	-0.47712	2.03286
67.5	-1.11806	0.29321	0.06524	-0.43601	2.03648
75	-1.13517	0.19165	0.11490	-0.38985	2.15650
82.5	-1.14922	0.08087	0.15188	-0.34047	2.23650
90	-1.15557	-0.03971	0.17627	-0.28895	2.32379
97.5	-1.14907	-0.16829	0.18846	-0.23719	2.41367
105	-1.12545	-0.30095	0.18945	-0.18737	2.50047
112.5	-1.08429	-0.43438	0.18048	-0.14131	2.58400
120	-1.02437	-0.56433	0.16305	-0.10442	2.66075
127.5	-0.94719	-0.68709	0.13906	-0.06595	2.73044
135	-0.85455	-0.80115	0.11015	-0.03851	2.79319
142.5	-0.74826	-0.90069	0.07793	-0.01841	2.84773
150	-0.63057	-0.98771	0.04364	-0.00568	2.89513
157.5	-0.50361	-1.06023	0.00842	-0.00024	2.93614
165	-0.36915	-1.11770	-0.02690	-0.00192	2.97093

172.5	-0.22859	-1.15898	-0.06157	-0.01060	2.99833
180	-0.08362	-1.18508	-0.09502	-0.02622	3.02193
187.5	+0.06463	-1.19412	-0.12653	-0.04878	3.03829
195	0.21473	-1.18641	-0.15549	-0.07842	3.04907
202.5	0.36496	-1.16043	-0.18089	-0.11518	3.05220
210	0.51323	-1.11570	-0.20164	-0.15908	3.04643
217.5	0.65688	-1.05155	-0.21644	-0.21005	3.03073
225	0.79298	-0.96837	-0.22354	-0.26752	3.00457
232.5	0.91814	-0.86700	-0.22114	-0.33063	2.96714
240	1.02856	-0.74889	-0.20734	-0.39797	2.91647
247.5	1.12086	-0.61733	-0.18014	-0.46709	2.85300
255	1.19319	-0.47685	-0.13810	-0.53535	2.77894
262.5	1.24493	-0.33246	-0.08023	-0.59975	2.69625
270	1.27792	-0.18941	-0.00613	-0.65711	2.60988
277.5	1.29553	-0.05199	+0.08426	-0.70408	2.52970
285	1.30539	+0.07725	0.19013	-0.73896	2.44783
292.5	1.31576	0.19903	0.31225	-0.75987	2.38967
300	1.33682	0.31830	0.45153	-0.76508	2.36058
307.5	1.38368	0.44725	0.61241	-0.75464	2.38211
315	1.46978	0.60886	0.80028	-0.72395	2.48000
322.5	1.60255	0.87008	1.06615	-0.67001	2.72206
330	1.85257	1.29992	1.30076	-0.57094	3.25064
337.5	2.10945	2.22426	1.55511	-0.39140	4.37889
345	1.87285	4.05472	1.35869	-0.10409	6.51483
352.5	-0.01090	5.27865	-0.08811	-0.00847	7.58650
	+0.01048	+4.02380	+1.41240	-8.48587	+70.29464
	-0.17210	+4.35623	+1.31104	-8.46906	+70.66471
	-0.16162	+8.38003	+2.72344	-16.95493	+140.95935

39. M. L. BRUNER et ST. TOLŁOCZKO. O szybkości rozpuszczania się ciał stałych, część II. (*Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. Zweite Abhandlung*). (*Sur la vitesse de dissolution des corps solides, II. partie*). Mémoire présenté par M. K. Olszewski m. t.

In unserer ersten Abhandlung¹⁾ haben wir unter mannigfachen Konvektionsbedingungen die Auflösungsgeschwindigkeit wenig löslicher Stoffe (wie z. B. einige organische Säuren, Gipsarten), studiert und unter anderem die Gültigkeit des von Noyes und Whitney aufgestellten und von uns auf bestimmte Oberflächen bezogenen Gesetzes

$$dx = A \cdot F(C_0 - c) dt$$

möglichst genau nachgewiesen²⁾.

In der jetzigen Mitteilung wollen wir über Versuche berichten, die wir über die Auflösungsgeschwindigkeit leicht löslicher Stoffe angestellt haben und durch die entschieden werden sollte, ob die Noyes-Whitney'sche Gleichung der Auflösungsgeschwindigkeit auch in diesen Fällen gültig ist. Dieser Nachweis erschien uns auch deshalb wichtig, weil in der Zwischenzeit eine Arbeit von J. Schürr³⁾ publiziert worden ist, in welcher der Verfasser auf grund sehr anfechtbarer Versuche zu dem Schluß gekommen ist daß die Noyes-Whitney'sche Gleichung nur ein Grenzgesetz ist, das nur für wenig lösliche Stoffe gültig sein kann. Vorläufige, eigene Versuche, die wir dann angestellt hatten, haben uns von der Unrichtigkeit dieser Behauptung Herrn J. Schürs überzeugt, und unsere diesbezüglichen Resultate haben wir auch in einer vorläufigen Mitteilung in dem Journal de Chimie Physique⁴⁾ veröffentlicht. Durch Übersiedlung eines von uns nach Lemberg wurde die Wiederaufnahme der Untersuchung auf längere Zeit verschoben und so geschah es, daß wir erst jetzt unsere ausführlicheren Versuche mitteilen können.

In der vorliegenden Abhandlung haben wir außerdem auch die Auflösungsgeschwindigkeit kristallographisch verschiedener Kristall-

¹⁾ Bull. Acad. Crac. 1903, S. 555.

²⁾ Bull. Acad. a. a. O. S. 560.

³⁾ Journ. de Ch. Phys. 2, (1904), S. 245.

⁴⁾ Journ. de Chim. Phys. 3, (1905), S. 625.

flächen untersucht in der Absicht, die öfters vermuteten Unterschiede in den Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen, wenn solche wirklich vorhanden sind, möglichst genau festzustellen. (s. weiten unten).

I.

Die Gültigkeit der Noyes-Whitney'schen Gleichung für leicht lösliche Stoffe.

Versuchsmaterial und Versuchsmethode. Alle unsere Versuche sind mit Steinsalzkristallen ausgeführt. Dieses Versuchsobjekt bietet in mancher Hinsicht Bequemlichkeiten, wie sie sich nicht leicht bei einem anderen Stoff finden. Die Steinsalzgruben von Wieliczka liefern sehr große Kristalle (einige hundert cm^2 Flächeninhalt), die ganz rein sind und sich leicht zu jeder Gestalt bearbeiten lassen. Die Löslichkeit von NaCl ist zwischen $15\text{--}25^\circ$ von der Temperatur fast unabhängig, Temperaturschwankungen während der Versuchsdauer werden somit auf die Sättigungskonzentration C_0 keinen Einfluß haben. In diesen Temperaturgrenzen ist auch die Lösungswärme gleich Null, es kann sich also die Lösung nicht in der Nähe der sich lösenden Kristallfläche abkühlen. In der Tat hatten wir bei Verwendung der Steinsalzkristalle nicht über die von H. J. Schürr an seinen Versuchstoffen (Chromalaun, Kupfersulfat) bemängelten Übelstände zu klagen.

Die von uns früher ausgearbeiteten Methoden konnten in diesen Versuchen mit NaCl keine Anwendung finden. Wir haben deshalb eine andere Versuchsanordnung getroffen, in der auch ganz besondere Rücksicht auf die Unveränderlichkeit der Konvektionsbedingungen genommen wurde. Die maßgebende Wichtigkeit dieser Bedingungen ist in unserer früheren Abhandlung genügend hervorgehoben worden. Die von uns endlich gewählte Anordnung war die folgende:

In das Glasrohr *A* (Fig. 1) von 55 cm Länge und 3.5 cm Durchmesser ist ein halbrundes Holzstück eingeschoben, das genau die Hälfte der Röhre ausfüllt. Um das Holzstück unbeweglich zu machen, ist dasselbe durch eingegossenes Blei genügend beschwert. In der Mitte des Holzstückes befindet sich eine kleine Aushöhlung (etwa 3 cm lang, 2 cm breit), so daß das zu lösende Steinsalzkristall mit Paraffin darin befestigt werden kann (s. Fig. 2). Die freie Lösungs-

oberfläche des Kristalls ragt etwa $\frac{1}{2}$ mm über die Paraffinoberfläche hervor. Das Rohr *A* ist durch ein T-Stück und einen Gummischlauch mit einer das Lösungsmittel enthaltenden Mariotteschen Flasche verbunden. Das andere Ende der Röhre ist mit einem Gummipfropfen verschlossen, in dem sich das Abflußrohr befindet. Die Ausflußgeschwindigkeit, d. h. die in einer Minute ausgeflossene

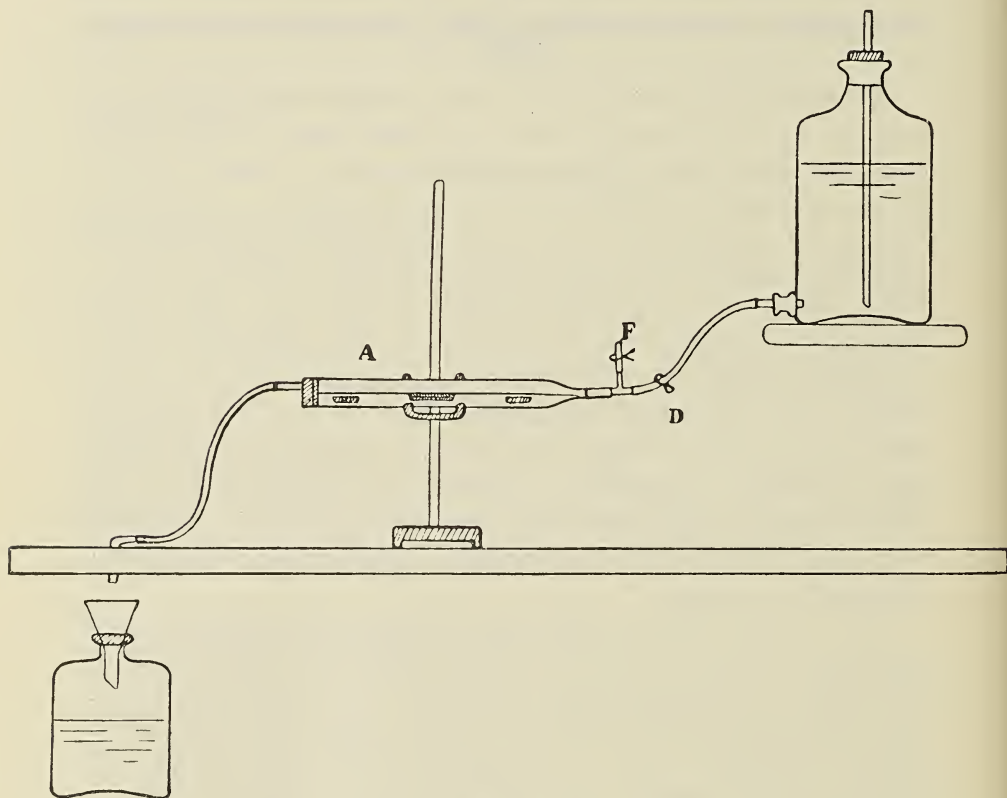


Fig. 1.

Menge kann leicht eingestellt und sicher in mannigfaltiger Weise geregelt werden (durch Verjüngung des Abflußröhrchens, durch Heben der Mariotteschen Flasche u. s. w.). Da die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen je nach der Konzentration verschieden ist, so haben wir für jede benutzte Konzentration die Ausflußgeschwindigkeit in besonderen Vorversuchen ermittelt und eingestellt. In der Weise wurde es möglich, die Ausflußgeschwindigkeit

und also auch die Konvektion schon in den ersten Vorversuchen auf 2—3% konstant zu halten. In definitiven Versuchen konnte die Genauigkeit noch weiter gesteigert werden, wie dies z. B. aus dem folgenden Protokollauszug zu entnehmen ist:

t	$V (cm^3)$	$\frac{V}{t}$
3'	7602	2534
2'	5069	2535
3'	7620	2540
2'	5068	2534

Um den Versuch in Gang zu setzen, wird das Rohr *A* schief gestellt und durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes *D* die Lösung in das Rohr bis an den Steinsalzkristall eingelassen. Im Anfangsmoment des Versuches wird der Quetschhahn *D* ganz geöffnet und dann das Rohr *A* horizontal gestreckt. Dieser Handgriff dauert etwa 5 Sekunden. Nun läßt man das Lösungsmittel herausfließen, und etwa 10 Sekunden vor Beendigung des Versuches wird das Rohr *A* in verkehrter Richtung gesenkt (*F* und *D* nach oben). Am Ende des Versuches wird *D* geschlossen und gleichzeitig rasch *F* ganz geöffnet. Die Reste der in dem Rohr verbleibenden Substanzmengen fließen dann, je nach der Weite des Ausflußrohres, in einigen Sekunden ab. Als Endpunkt der Versuchsdauer wurde die Zeit notiert, wo die Kristalloberfläche von der bespülenden Lösung befreit war. Die benutzte Lösungsmenge (etwa 10 l) reichte bei den gewählten Ausflußgeschwindigkeiten gewöhnlich für einen 5 Minuten lang ununterbrochen dauernden Versuch. Länger auszuführende Versuche mußten aus einzelnen Teilversuchen zusammengesetzt werden, indem die ausgeflossene Lösungsmenge wieder in die Mariotte'sche Flasche nachgefüllt wurde. Bei einem ununterbrochenen Versuch von 5 Minuten Gesamtdauer betrug die Dauer des Endstadiums (Ausfluß der letzten Lösungsmengen) jedenfalls weniger als 5 Sekunden.

Sämtliche Versuche sind bei 18° C ausgeführt, da bei unserer Anordnung die Konstanterhaltung dieser Temperatur am leichtesten erreichbar ist. Die größten, beobachteten Temperaturschwankungen das Thermometer war in die Mariotte'sche Flasche eingesenkt), betrug 0.2° C. War bei einem Teilversuch die Temperatur etwa über

18° gestiegen, so wurde die Lösung in dem folgenden Teilversuch um ebenso viel unter 18° abgekühlt.

Als Lösungsfläche wurde in diesen Versuchen die durch Spaltung zu erhaltende Würfel­fläche des Steinsalzes benützt, die durch Schleifen an feinkörnigem Glaspapier fein matt abgeschliffen worden war. Eine ganz besondere Sorgfalt ist auf die Art der Befestigung des Kristalls in der Röhre zu verwenden. Auch ganz geringfügige Änderungen in dieser Beziehung, wie etwa ein größeres oder kleineres Hervorragen des Kristalls über das Niveau des Holzstückes, oder wie etwaige Unterschiede in der Bestreichung der Seitenkanten mit Paraffin, können die erhaltenen Resultate entstellen. Die Befestigungsart des Kristalls muß nach Tunlichkeit unverändert bleiben.

In dieser Beziehung gingen wir bei unseren Versuchen in zweierlei Weise vor. In der einen Versuchsreihe wurde ein einziger,

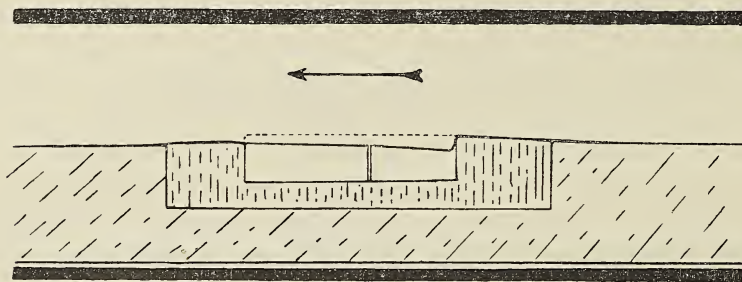


Fig. 2.

rechteckiger Kristall verwendet, der in der Mitte des Holzstückes so befestigt war, daß die kürzere Kante in der Richtung des Flüssigkeitsstromes lag. Die Kristallfläche ragte etwa 1 mm über dem einbettenden Paraffin hervor. In dieser Anordnung wird der vordere Teil des Kristalls stark durch den Lösungsvorgang in Anspruch genommen: durch die unvermeidliche Wirbelbewegung in dem Flüssigkeitsstrom bilden sich in der Kristallfläche an der vorderen Kante kleine Vertiefungen. In der anderen Versuchsreihe wurden deshalb in dem Holzstück zwei Kristalle befestigt, wie dies aus der Fig. 2 ersichtlich ist. Der vordere Kristall wirkte somit als Schutzkristall für den hinteren. Die Kristalle waren immer etwa 20 mm breit, der vordere Kristall war immer ungefähr 10 mm, der hintere ungefähr 15 mm lang. Die Ausmessungen wurden mit feinem, in

$\frac{1}{2}$ mm geteiltem Lineal vorgenommen. Die Seitenkanten waren sehr genau mit Paraffin geschützt.

Im Verlauf des Versuches blieben die Kristallflächen, besonders die des vorderen Schutzkristalls, nicht ganz eben, ohne jedoch ihre glasartige Oberflächenbeschaffenheit zu verlieren. Es waren auch keine scharf abgegrenzten Ätzfiguren wahrzunehmen. Die Oberfläche des hinteren Kristalls (II) blieb annähernd eben, und nur auf den beiden Seiten bildeten sich schmale Ränder, die etwa $\frac{1}{2}$ mm über die aufgespülte Gesamtoberfläche des Kristalls emporragten. In dem vorderen Kristall (I) bildete sich auch eine recht ausgeprägte Aushöhlung, in der unmittelbaren Nähe der vorderen Kante, wo durch Unterbrechung in der Gleichartigkeit der Bewegung in der Flüssigkeit Wirbel entstehen könnten. In der Fig. 2 bezeichnet die punktierte Linie das Profil der Kristallflächen vor, die gezogene Linie das Profil nach dem Versuche.

Die Lösungen wurden aus gesättigter Kochsalzlösung hergestellt und dann mit entsprechenden Mengen Wasser verdünnt. Somit bedeutet z. B. die Lösung $\frac{14}{16} C_0$ eine Lösung, die aus 14 Volumteilen gesättigter Lösung und 2 Volumteilen Wasser hergestellt ist. Von etwaiger geringfügigen Kontraktion wurde also hier Abstand genommen.

Die gelöste Kochsalzmenge wurde durch Wägung ermittelt: die Kristalle wurden vor und nach dem Versuch gewogen, nachdem sie aus dem Paraffin herausgenommen und von etwa anhaftenden Paraffinteilchen mit Petroleumäther befreit und im Exsikkator getrocknet worden waren.

Versuchsergebnisse. Wir lassen jetzt die Tabellen mit unseren Versuchsergebnissen folgen. In diesen bedeuten: Δt — die Versuchsdauer in Minuten; Δx — die während des Versuches aufgelöste Menge in Gramm; C_0 — die Sättigungskonzentration; c — die Konzentration der Lösung; v — die in der Zeiteinheit (1 Minute) von 1 cm^2 aufgelöste Menge, F — die sich auflösende Oberfläche in cm^2 .

TABELLE I.

Würfelfläche. $F = 1.5 \cdot 2.0 = 3.00 \text{ cm}^2$.

Ausflußgeschwindigkeit = 1380 cm³ in einer Minute.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 287 cm/min.

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
5'	$c = \frac{4}{16} C_0$	0.0211
5	0.3165	0.0214
		0.0213
10	$c = \frac{8}{16} C_0$	0.0144
10	0.4318	0.0144
	0.4310	0.0144
		0.0144
20	$c = \frac{12}{16} C_0$	0.00705
20	0.4230	0.00708
	0.4246	0.00707
		0.00707
30	$c = \frac{14}{16} C_0$	0.00420
30	0.3780	0.00432
	0.3898	0.00428

Das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten sollte nach der Noyes-Whitney'schen Gleichung sein:

$$v_4 : v_8 : v_{12} : v_{14} = (1 - \frac{1}{4}) : (1 - \frac{1}{2}) : (1 - \frac{3}{4}) : (1 - \frac{14}{16}) = \\ = 1 : 0.667 : 0.333 : 0.167.$$

Nach der von H. J. Schürr vorgeschlagenen Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k \log \frac{C_0}{c}$$

würde sich das Verhältnis herausstellen:

$$v'_4 : v'_8 : v'_{12} : v'_{14} = 1 : 0.500 : 0.280 : 0.097.$$

Während von uns tatsächlich gefunden wird:

$$0.0213 : 0.0144 : 0.00707 : 0.00428 = 1 : 0.677 : 0.333 : 0.202.$$

Die Zahlen zeigen nur deutlich, daß die Noyes-Whitney'sche Beziehung, und nicht die von H. Schürr den Tatsachen entspricht.

Zu demselben Resultat führen uns die Versuche, die nach der Methode mit zwei Kristallen angestellt worden sind.

TABELLE II.

Würfelfläche.

Ausflußgeschwindigkeit = 2533 cm³/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 528 cm/min.

 F — Oberfläche des hinteren Kristalls (II). f — Oberfläche des vorderen Kristalls (I).

$F_1 = 15.2 \times 20.7 = 3.14 \text{ cm}^2$	$f_1 = 11.0 \times 21.5 = 2.36 \text{ cm}^2$
$F_2 = 15.8 \times 21.0 = 3.32$	$f_2 = 10.8 \times 21.0 = 2.27$
$F_3 = 15.7 \times 20.2 = 3.17$	$f_3 = 11.3 \times 20.1 = 2.24$
$F_4 = 15.3 \times 20.3 = 3.11$	$f_4 = 11.3 \times 20.5 = 2.29$
$F_5 = 16.1 \times 20.3 = 3.27$	$f_5 = 12.0 \times 20.1 = 2.42$
$F_6 = 15.3 \times 20.0 = 3.03$	$f_6 = 11.3 \times 20.5 = 2.32$
$F_7 = 15.9 \times 20.3 = 3.23$	$f_7 = 11.5 \times 20.3 = 2.34$

Δt	$\Delta x'$	$\Delta x''$	$v' = \frac{\Delta x'}{F \cdot \Delta t}$	$v'' = \frac{\Delta x''}{f \cdot \Delta t}$	$v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F + f) \Delta t}$
1. $C_{15} = {}^{15}_{16} C_0$					
50.5	(F_1) 0.1890	(f_1) 0.2314	0.001192	0.001945	0.001515
60.5	(F_2) 0.2464	(f_2) 0.2580	0.001228	0.001880	0.001491
			$v_{15} = 0.001205$	0.001913	0.001503
2. $C_{14} = {}^{14}_{16} C_0$					
25.2	(F_1) 0.2315	(f_1) 0.2602	0.00283	0.00437	0.00355
25.2	(F_2) 0.2263	(f_2) 0.2581	0.002715	0.00452	0.00344
30.25	(F_1) 0.2639	(f_1) 0.3183	0.002775	0.00447	0.00350
30.25	(F_2) 0.2780	(f_2) 0.3102	0.00277	0.00452	0.00348
			$v_{14} = 0.00277$	0.00447	0.00349
3. $C_{13} = {}^{13}_{16} C_0$					
20.17	(F_1) 0.2612	(f_1) 0.3264	0.00413	0.00686	0.00530
20.17	(F_2) 0.2862	(f_2) 0.3165	0.00427	0.00664	0.00536
20.17	(F_2) 0.2929	(f_2) 0.3214	0.00437	0.00701	0.00546
25.2	(F_1) 0.3481	(f_1) 0.3778	0.00438	0.00637	0.00524
			$v_{13} = 0.00429$	0.00672	0.00534
4. $C_{12} = {}^{12}_{16} C_0$					
19.15	(F_3) 0.3778	(f_3) 0.4061	0.00620	0.00948	0.00758
15.12	(F_1) 0.2942	(f_4) 0.3337	0.00623	0.00978	0.00756
15.12	(F_4) 0.2815	(f_4) 0.3240	0.00595	0.00937	0.00742
15.20	(F_5) 0.3141	(f_5) 0.3366	0.00632	0.00918	0.00760
			$v_{12} = 0.00617$	0.00945	0.00754

$$\Delta t \quad \Delta x' \quad \Delta x'' \quad v' = \frac{\Delta x'}{F \cdot \Delta t} \quad v'' = \frac{\Delta x''}{f \cdot \Delta t} \quad v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F + f) \Delta t}$$

5. $C_{10} = {}^{10}/_{16} C_0$

10·09	(F_3) 0·2724	(f_3) 0·3002	0·00862	0·01345	0·01061
10·09	(F_3) 0·2773	(f_3) 0·3147	0·00875	0·01412	0·01095
10·09	(F_4) 0·2706	(f_4) 0·3250	0·00870	0·01420	0·01105
			$v_{10} = 0·00869$	0·01392	0·01087

6. $C_8 = {}^8/_16 C_0$

8·09	(F_5) 0·3090	(f_5) 0·3701	0·01167	0·01895	0·01475
8·09	(F_3) 0·3080	(f_3) 0·3312	0·01201	0·01840	0·01465
			$v_8 = 0·01184$	0·01867	0·01460

7. $C_6 = {}^6/_16 C_0$

5·04	(F_6) 0·2259	(f_6) 0·2471	0·01482	0·02115	0·01756
5·04	(F_7) 0·2375	(f_7) 0·2684	0·01460	0·02275	0·01805
5·04	(F_6) 0·2164	(f_6) 0·2463	0·01421	0·02101	0·01717
			$v_6 = 0·01421$	0·02164	0·01758

Zusammenfassung der Tabellen-Ergebnisse.

Konzentration der Lösung	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{16}
Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten:	v_6	v_8	v_{10}	v_{12}	v_{13}	v_{14}	v_{15}
nach Noyes-Whitney . . .	1	0·800	0·600	0·400	0·300	0·200	0·10
nach J. Schürr	1	0·707	0·480	0·294	0·212	0·130	0·066
gefunden für die Flächen F . .	1	0·811	0·594	0·428	0·296	0·191	0·084
„ „ „ „ f . .	1	0·858	0·642	0·434	0·309	0·206	0·088
„ „ „ „ $(F+f)$	1	0·832	0·617	0·440	0·304	0·198	0·085

Die oben mitgeteilten Zahlen sprechen auch unzweideutig für die Richtigkeit der Noyes-Whitney'schen Gleichung. Es muß jedoch betont werden, daß in der Lösung von der Konzentration ${}^{15}/_{16} C_0$ eine Auflösungsgeschwindigkeit gefunden worden ist, die geringer ist, als es die Gleichung von Noyes und Whitney fordert. Die gefundene Zahl ist jedoch auch viel größer als sie nach der Schürrschen Beziehung sein sollte und zugleich steht die Auflösungs-

geschwindigkeit v_{15} zu der Auflösungsgeschwindigkeit v_{14} nicht in dem Verhältnis 1:2, wie es ebenso nach der Noyes'schen wie nach der Schürer'schen-Gleichung sein sollte. Die Erklärung für dieses etwas abweichende Verhalten dieser so stark konzentrierten Lösung dürfte wohl darin zu suchen sein, daß bei der großen Zähigkeit dieser Lösung die Konvektionsbedingungen trotz gleicher Ausflußgeschwindigkeit sich in dem Sinne größerer Diffusionsschicht verändert haben. Auch der Diffusionskoeffizient so konzentrierter Salzlösungen ist sicher von der Konzentration nicht unabhängig¹⁾. Genauere Erforschung des Einflusses dieser beiden Faktoren mag für eine spätere Untersuchung vorbehalten bleiben.

In den oben angeführten Versuchen sind meistens nur ziemlich konzentrierte Salzlösungen benutzt worden. Es konnte also noch der Zweifel bestehen, ob die logarithmische Gleichung auch für das Gebiet der verdünnteren Lösungen gültig bleibt. Es wurde also eine Versuchsreihe in den Konzentrationsgrenzen zwischen reinem Wasser und $^{14}_{16} C_0$ ausgeführt. Da diese Versuchsreihe am Anfang unserer Untersuchung angestellt worden war, so wurde sie noch nicht in dem früher beschriebenen Rohr, sondern in weniger genauer Arbeitsweise, in einem kürzeren, 26 cm langen, nicht konisch ausgezogenen, sondern einfach beiderseits mit durchbohrtem Gummipfropfen verschlossenen Rohr. Das T-Stück wurde dann direkt in dem Gummipfropfen befestigt: sonst war die Arbeitsweise genau wie die oben beschriebene. In einem solchen kürzeren Rohr wird der Flüssigkeitsstrom rasch aus den schmalen Verbindungsröhren in das weite Versuchsrohr geführt. Es entsteht dadurch im Innern der Röhre ein stark spülender Flüssigkeitsstrom, der eine viel größere Geschwindigkeit in seiner Mitte, als an seinen Rändern hat und dessen Verlauf in der Röhre von der Adjustierung des T-Stückes wohl abhängig ist. Da diese Adjustierung schwer zu regulieren ist, so gingen wir dann zu der früher beschriebenen,

¹⁾ Nach den in den Landolt-Bornstein'schen Tabellen zitierten Angaben (3. Aufl., S. 370) läßt sich über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des NaCl von der Konzentration keine Entscheidung treffen. Die Angaben verschiedener Forscher widersprechen einander.

Was den Einfluß der Zähigkeit auf die Diffusionsschicht s (s. unsere erste Abhandlung) anbetrifft, so wollen wir binnen kurzem Versuche darüber anstellen, indem wir durch Glycerinzusatz die Zähigkeit der NaCl-Lösungen beliebig variieren können.

etwas veränderten Versuchsanordnung über. Trotz dieser mangelhaften Versuchsbedingungen können jedoch auch hier recht brauchbare und für die uns hier beschäftigende Frage unzweideutige Resultate erhalten werden.

TABELLE III.

Würfelfläche.

Ausflußgeschwindigkeit = 1500 cm³/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 313 cm/min.

$F_1 = \uparrow 2.85 \cdot 1.95 = 5.56 \text{ cm}^2.$

$F_2 = \uparrow 2.80 \cdot 1.80 = 5.04 \text{ cm}^2.$

$F_3 = \uparrow 2.80 \cdot 1.90 = 5.32 \text{ cm}^2.$

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
$1/\infty C_0.$		
5	(F_1) 0.1239	0.0404 (?)
5	(F_1) 0.9860	0.0366
5	(F_1) 0.9822	0.0353
7.5	(F_2) 1.2536	0.0334
5	(F_2) 0.9706	0.0385
5	(F_2) 0.9430	0.0374
		0.0368
$4/16 C_0.$		
5	(F_2) 0.6900	0.0274
5	(F_3) 0.6892	0.0259
		0.0267
$8/16 C_0.$		
10	(F_1) 0.9670	0.0172
10	(F_2) 0.7550	0.0150
10	(F_2) 0.9415	0.0187
10	(F_2) 0.9140	0.0181
		0.0172
$12/16 C_0.$		
15	(F_1) 0.6756	0.0081
20	(F_1) 0.8420	0.0083
		0.0082

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
	$^{14}/_{16} C_0$	
30	(F'_2) 0.5460	0.0036
30	(F'_2) 0.6690	0.0044
30	(F'_3) 0.6660	0.0042
		0.0041

Konzentration der Lösungen	0	C_4	C_8	C_{12}	C_{14}
Verhältnis der Auflösungs- geschwindigkeiten:	v_0	v_4	v_8	v_{12}	v_{14}
nach Noyes-Whitney . .	1	0.75	0.50	0.25	0.125
nach J. Schürr ¹⁾ . . .	1	0.50	0.25	0.103	0.048
Im Versuch gefunden . .	1	0.728	0.470	0.22	0.110

Wir glauben also, unsere Versuchsergebnisse zusammenfassen zu dürfen, daß die Noyes-Whitney'sche Gleichung auch für leicht lösliche Stoffe seine Gültigkeit behält: die Auflösungsgeschwindigkeit des Salzes in seiner eigenen Lösung ist in jedem Zeitmoment dem Unterschiede zwischen der Sättigungs- und der eben bestehenden Konzentration proportional.

Die von H. Schürr vorgeschlagene Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \log \frac{C_0}{c}$$

wird durch den Versuch nicht bestätigt: die von dem Verfasser angegebenen Resultate sind wohl auf ungenügende Beachtung der Konvektionsbedingungen zurückzuführen ²⁾.

¹⁾ Da die Gleichung von J. H. Schürr $dx/dt = K \log \frac{C_0}{c}$ nicht auf reines Wasser angewendet werden darf ($\log 0 = -\infty$), so wurde für die Berechnung der Verhältnisse nach der Gleichung von H. Schürr statt der Konzentration $^{9}/_{16} C_0$ die Konzentration $^{14}/_{16} C_0$ eingeführt. Setzte man eine verdünntere Lösung ein, so würde die Schürr'sche Gleichung Resultate liefern, die mit den Versuchsergebnissen noch unverträglicher sind.

²⁾ Für eine ausführliche Kritik der Arbeitsweise von H. J. Schürr s. unsere Entgegnung im Jour. de Ch. Phys. 3 (1905), 625. Wir glauben, unsere Kritik hier nicht zu wiederholen zu brauchen, weil H. J. Schürr in den zwei Jahren, die seit

Es dürfte vielleicht interessant sein, aus den oben mitgeteilten Zahlen die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit A und die Dicke der Diffusionsschicht¹⁾ s in unseren Versuchsbedingungen, z. B. wie in der Tabelle I (lineare Strömungsgeschwindigkeit = 287 cm/min.) zu bestimmen. Aus den Versuchen mit $\frac{4}{16} C_0$, $\frac{8}{16} C_0$ und $\frac{12}{16} C_0$ durch Multiplikation der Reihe nach mit $\frac{4}{3}$, 2 und 4 erhält man die durch einen Strom reines Wasser aufgelöste Menge Δx_0

$$\begin{array}{r} 0.0283 \\ 0.0288 \\ 0.0284 \\ \hline \Delta x_0 = 0.0285 \end{array}$$

pro Minute, woraus sich 1.710 g NaCl pro Stunde ergibt.

Die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit²⁾ berechnet sich also gleich:

$$A = \frac{\Delta x_0}{C_0}$$

$$A = \frac{1.710}{0.3168} = 5.4^3).$$

Dementsprechend wird die Diffusionsschicht⁴⁾ gleich:

$$s = \frac{k}{A} = \frac{1.00}{5.4 \cdot 24} = 0.0077 \text{ cm} = 77 \mu.$$

Wenn wir die Versuche mit Steinsalz mit den an Gips angestellten vergleichen wollen, so müssen wir die aufgelösten Stoffmengen bei gleicher Diffusionsschicht ins Auge fassen. Für die Schichtdicke 77 μ finden wir (a. a. O. S. 581) durch Interpolation die Auflösungsgeschwindigkeit $\Delta x = 0.0214$ g Gips. Es wird also bei gleichen Konvektionsbedingungen (Diffusionsschicht rund 80 μ)

unserer Entgegnung verflossen sind, seinen Standpunkt weder verteidigt, noch öffentlich aufgegeben hat.

¹⁾ Für diese Bezeichnungen s. unsere frühere Abhandlung. Bull. Acad. Crac. 1903, 561.

²⁾ a. a. O. S. 570.

³⁾ Als C_0 ist offenbar die in 1 cm³ gesättigter Lösung enthaltene Menge NaCl (0.3160 g) einzusetzen.

⁴⁾ Der Wert der Diffusionskoeffizienten k für NaCl nach den wenig übereinstimmenden Angaben, die in den Landolt-Börnstein Tabellen (III. Aufl., S. 370) verzeichnet sind, wird zu 1.00 cm²/Tag bei der Temp. 18° angenommen.

in reinem Wasser während einer Stunde von 1 cm² Oberfläche
weggelöst:

1.710 g NaCl
0.0214 g CaSO₄ · 2 H₂O (Alabaster).

II.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit kristallographisch verschiedener Flächen.

Wie bekannt, bietet die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Flächen recht bedeutende Unterschiede, die bis 300% betragen können. Diesbezügliche Untersuchungen sind von zahlreichen Forschern ausgeführt worden¹⁾. Der Vorgang der Auflösung eines Kristalls wurde meistens als eine reziproke Erscheinung seines Wachstums angesehen, und so wurde öfters die allgemeine Anschauung ausgesprochen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit kristallographisch verschiedener Flächen auch recht verschieden sein muß. Diese Anschauung schien durch Versuche von F. Becke²⁾ bestätigt zu werden, der beim Lösen von Fluorit in Säuren und Alkalien Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit beobachtet hatten, je nachdem die Würfel-, die Oktaëder- oder die Rhombendodekaëder-Fläche die Reaktionsfläche war. Gegen die Versuche von F. Becke wurde mit Recht, wie uns scheint, von G. Wulff eingewendet, daß die Auflösung in Flüssigkeiten, die chemisch auf den Kristallstoff einwirken, noch nicht für die Auflösungsgeschwindigkeit in der eigenen Mutterlauge maßgebend sein kann. Die von G. Wulff über die Auflösungsgeschwindigkeit von verschiedenen Kristallflächen des Mohr'schen Salzes angestellten Versuche ergaben, daß ihre Auflösungsgeschwindigkeit innerhalb der (recht bedeutenden) Fehlergrenzen nicht verschieden ist. Über ähnliche Versuchsergebnisse, die die Reziprozität zwischen den Wachstums- und den Auflösungserscheinungen der Kristalle in Abrede stellen, ist in jüngster Zeit eine vorläufige Notiz von H. J. Andrejew³⁾ veröffentlicht worden. Als Ursache der gleichen Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Flächen sehen die genannten Forscher die Ätzererscheinungen an. G. Wulff, dessen

¹⁾ S. z. B. G. Wulff, Zeit. f. Kristall. **34** (1901), 449.

²⁾ Tschermak Mitteil. **11** (1890), 349.

³⁾ Z. f. Kristall. **43** (1907), 38.

Anschauung sich H. J. Andrejew anschließt, äußert sich in dieser Beziehung folgendermaßen: „Bei der Auflösung verlieren die Flächen des Kristalls den Charakter geometrischer und physikalischer Ebenen, indem sie sich mit Ätzfiguren bedecken... In einem solchen Falle darf man also nicht von der Auflösung der Kristallfläche wie von der einer Ebene sprechen. Eine mit Ätzfiguren bedeckte Kristallfläche ist eigentlich eine ganze Kombination von Flächen von verschiedenem kristallographischen Charakter. Im Resultate muß man daher für die Auflösungsgeschwindigkeiten eine Durchschnittsgröße erwarten. Selbstverständlich kann diese Mittelgröße von Fläche zu Fläche sich nicht viel unterscheiden, weshalb auch die relative Auflösungsgeschwindigkeit der Flächen fast gleich sein wird, oder jedenfalls keine solche Mannigfaltigkeit aufweisen wird, wie es bei den Wachstumsgeschwindigkeiten der Fall ist¹⁾.

Bei den von uns im ersten Teil beschriebenen Versuchen haben wir bereits bemerkt, daß dank der recht bedeutenden und konstanten Konvektionsart an den Flächen unserer Kristalle keine Ätzfiguren zu beobachten waren. Eine Veränderung des kristallographischen Charakters der Lösungsfläche ist bei uns jedenfalls nur auf die unmittelbare Nähe der vorderen Kante, wo sich die in der Fig. 2 abgebildete Aushöhlung bildet, beschränkt. Von einer durchgreifenden Veränderung der kristallographischen Orientierung der Kristallfläche kann hier nicht die Rede sein. Bei den Versuchen mit zwei nebeneinanderliegenden Kristallen, wo der erste als Schutzkristall wirkt, ist die andere Kristallfläche ihrer kristallographischen Orientierung sicher nicht beraubt, da sie sich ganz glasartig erhält und auch überhaupt der Schnittfläche parallel sehr wenig weggelöst wird. Da also für unseren Fall die von G. Wulff vorgeschlagene Erklärung nicht ganz zutreffend sein kann, so erschien es uns wichtig, die verschiedenen Flächen des Steinsalzes auf ihre Auflösungsgeschwindigkeit hin zu untersuchen. Hält man die Nernst'sche Auffassung des Lösungsvorganges aufrecht, so ist, wenn man von den Ätzfiguren absieht, die gleiche Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Flächen zu folgern, insofern die Löslichkeit verschiedener Flächen gar nicht oder nicht sehr verschieden ist, was man wohl annehmen dürfte.

Versuchsausführung und Versuchsergebnisse. Diese

¹⁾ a. a. O. S. 511.

Versuche sind entweder mit einem Versuchskristall oder, wie oben angegeben, mit zwei Lösungskristallen ausgeführt worden (Versuchsreihe *B*). Die Dimensionen der Kristallflächen sind wie früher in den Tabellen verzeichnet.

Als Versuchsflächen dienten neben der gewöhnlichen Würfel- fläche die Flächen des Oktaëders und des Rhombendodekaëders. Die gewünschten Kristallflächen werden mittels einer Laubsäge aus großen, reinen Steinsalzkristallen ausgeschnitten. Der Neigungswinkel der gewünschten Flächen gegen die Würfel- fläche wurde mit einem Handgoniometer gemessen, der halbe Grade sicher abzumessen gestattete. Für die Dodekaëder Fläche soll der Neigungswinkel $\alpha = 135^\circ$, für den Oktaëder $\alpha = 125^\circ$ betragen. Nachdem mit der Laubsäge die gewünschten Flächen in grober Annäherung hergestellt worden waren, wurden sie dann auf feinkörnigem Glaspapier vorsichtig weiter gleichmäßig abgeschliffen, bis sie die geforderte Neigung gegen die Würfel- fläche erhielten. Das Abschleifen der Versuchsflächen konnte so auf $\pm 0.5^\circ$ geschehen. Aus diesen größeren Platten wurden dann rechtwinklige Versuchsplatten von der üblichen Größe herausgeschnitten, und auf einer mattierten Glasplatte mit Kochsalzpulver weiter abgeschliffen. Sämtliche Versuchsflächen, die des Würfels, des Oktaëders, und des Rhombendodekaëders wurden in der oben angegebenen Weise gleich behandelt. Nach einigen Sekunden des Lösungsvorganges wurden sämtliche Flächen gleich glasspiegelnd. Die sich bildenden kleine Vertiefungen zeigten an den verschiedenen Flächen keine bemerkbaren Unterschiede.

TABELLE IV.

Ausflußgeschwindigkeit = 1450 cm³/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 302 cm/min.

Versuchstemperatur $t^\circ = 18^\circ$ C.

Δt	F	Δx	v
$c = \frac{7}{8} C_0.$			
1. Würfel- fläche.			
25.5	$15.5 \times 20.5 = 3.18 \text{ cm}^2$	0.2986	0.00369
25.5	"	0.2758	0.00340
30.6	"	0.3417	0.00351
			$v_7 = 0.00353$

Δt	F	Δx	v
------------	-----	------------	-----

2. Dodekaöderfläche.

25.5	$15.25 \times 20.5 = 3.13 \text{ cm}^2$	0.2851	0.00357
30.6	$15.7 \times 20.7 = 3.25$	0.3374	0.00340
			$v_7 = 0.00348$

3. Oktaöderfläche.

25.5	$15.0 \times 20.7 = 3.11 \text{ cm}^2$	0.2440	0.00307
30.6	$15.8 \times 20.8 = 3.28$	0.3715	0.00370
			$v_7 = 0.00338$

$$c = \frac{6}{8} C_0.$$

1. Würfelfläche.

12.5	$15.0 \times 20.5 = 3.08 \text{ cm}^2$	0.2693	0.00699
12.2	" 3.08	0.2634	0.00701
12.2	$15.2 \times 20.0 = 3.04$	0.2522	0.00680
			$v_6 = 0.00693$

2. Dodekaöderfläche.

12.2	$15.5 \times 20.0 = 3.10 \text{ cm}^2$	0.2702	0.00714
12.2	$15.5 \times 20.3 = 3.15$	0.2694	0.00701
			$v_6 = 0.00707$

3. Oktaöderfläche.

12.2	$16.0 \times 20.7 = 3.31 \text{ cm}^2$	0.2788	0.00691
12.2	$16.0 \times 20.7 = 3.31$	0.2607	0.00646
12.2	$15.5 \times 20.7 = 3.21$	0.2533	0.00646
			$v_6 = 0.00661$

Zusammenfassung der Resultate:

	v_7	v_6	$\frac{v_6}{v_7}$
Würfelfläche . . .	0.00353	0.00693	1.97
Dodekaöderfläche .	0.00348	0.00707	2.03
Oktaöderfläche . .	0.00338	0.00661	1.96

TABELLE V.

Ausflußgeschwindigkeit = 1450 cm³/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 302 cm/min.

Versuchstemperatur $t = 18^{\circ}$ C.

$$\Delta t \quad \Delta x' \quad \Delta x'' \quad v' = \frac{\Delta x'}{F \cdot \Delta t} \quad v'' = \frac{\Delta x''}{F \cdot \Delta t} \quad v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F' + f) \Delta t}$$

$$c = \frac{6}{8} C_0.$$

1. Würfelfläche.

$$\begin{array}{ll} F_1 = 15.5 \times 20.7 = 3.21 \text{ cm}^2 & f_1 = 10.0 \times 20.7 = 2.07 \text{ cm}^2 \\ F_2 = 15.6 \times 20.7 = 3.23 & f_2 = 11.0 \times 20.7 = 2.28 \\ F_3 = 15.5 \times 20.3 = 3.14 & f_3 = 10.7 \times 20.6 = 2.20 \end{array}$$

20.4	(F ₁) 0.3127	(f ₁) 0.3174	0.00478	0.00750	0.00574
20.4	(F ₂) 0.2994	(f ₂) 0.3138	0.00455	0.00688	0.00542
25.5	(F ₂) 0.3760	(f ₂) 0.4015	0.00457	0.00696	0.00554
25.5	(F ₃) 0.3593	(f ₃) 0.3863	0.00449	0.00690	0.00549
			0.00460	0.00706	0.00555

2. Dodekaederfläche.

$$\begin{array}{ll} F_1 = 15.0 \times 20.2 = 3.03 \text{ cm}^2 & f_1 = 10.5 \times 20.7 = 2.18 \text{ cm}^2 \\ F_2 = 15.0 \times 18.0 = 2.70 & f_2 = 10.0 \times 18.4 = 1.84 \\ F_3 = 15.5 \times 20.3 = 3.15 & f_3 = 10.7 \times 20.3 = 2.17 \end{array}$$

25.5	(F ₁) 0.3627	(f ₁) 0.3837	0.00470	0.00693	0.00562
25.5	(F ₂) 0.3310	(f ₂) 0.3262	0.00481	0.00696	0.00567
25.5	(F ₃) 0.3642	(f ₃) 0.3718	0.00454	0.00672	0.00544
			0.00465	0.00687	0.00558

3. Oktaederfläche.

$$\begin{array}{ll} F_1 = 15.5 \times 20.25 = 3.14 \text{ cm}^2 & f_1 = 10.2 \times 20.8 = 2.12 \text{ cm}^2 \\ F_2 = 15.2 \times 20.25 = 3.08 & f_2 = 10.3 \times 20.8 = 2.14 \end{array}$$

20.4	(F ₁) 0.3100	(f ₁) 0.3074	0.00482	0.00720	0.00573
26.5	(F ₁) 0.3881	(f ₁) 0.3633	0.00465	0.00646	0.00543
25.5	(F ₂) 0.3591	(f ₂) 0.3616	0.00459	0.00663	0.00544
			0.00469	0.00676	0.00553

1) Die F bezeichnen die Fläche des hinteren, f — die Fläche des vorderen Kristalls (Schuttkristall).

Zusammenfassung der Resultate:

	v'	v''	v'''
Würfelfläche . . .	0.00460	0.00706	0.00555
Dodekaëderfläche .	0.00468	0.00687	0.00558
Oктаëderfläche . .	0.00469	0.00676	0.00553

In der Versuchsreihe mit einem Kristall macht sich besonders zwischen der Würfel- und der Oktaëderfläche ein kleiner Unterschied bemerkbar. Er liegt noch jedenfalls in den Fehlergrenzen, und sieht man sich die einzelnen Werte für die Oktaëderfläche an, so bemerkt man, daß sie etwas weniger gut untereinander stimmen, als die Werte für die übrigen Flächen. Dagegen zeigen die Versuchsergebnisse, die sich auf die zweite, geschützte Kristallfläche beziehen. (Tabelle V) deutlich, daß bei der getroffenen Anordnung keine Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit dieser drei Flächen bestehen. Die gefundenen Werte für v' stimmen bis auf 2% genau.

Im Gegensatz zu den Wachstumserscheinungen und im Einklange mit der Nernst'schen Theorie des Auflösungsvorganges ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Kristallflächen des regulären Steinsalzes von ihrer kristallographischen Orientierung unabhängig. Wir glauben dieselbe Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit auch an Kristallen anderer Systeme wiederzufinden.

Die entsprechenden Versuche mit den verschiedenen Kristallflächen der Gipskristalle und anderer Substanzen beabsichtigen wir binnen kurzer Zeit weiter zu führen.

Lemberg }
 Krakau } Zweites chemisches Universitäts-Laboratorium.

40. M. L. BRUNER et Mlle J. DŁUSKA. *Studyum dynamiczne nad bromowaniem toluolu. (Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols).* (*Sur la dynamique chimique de la bromuration du toluène*). Mémoire présenté par M. K. Olszewski m. t.

Einleitung. Versuchsmethoden und Materialien. I. Einfluß der Brom-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. II. Einfluß der Temperatur auf die Bromierungsgeschwindigkeit und die Verteilung des Broms auf Kern- und Seitensubstitution. III. Bromierung mit Jod als Überträger. IV. Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Nebenreaktionen. V. Einfluß des Lösungsmittels auf die Photobromierung des Toluols Zusammenfassung.

Einleitung.

Vor etwa fünf Jahren hat einer von uns Versuche veröffentlicht, in denen versucht wurde, die bei der Bromierung des Benzols mit spielenden Faktoren (Einfluß der Verdünnung, Wirkungsart der Bromüberträger) nach den Prinzipien der chemischen Kinetik zahlenmäßig auszudrücken¹⁾. Kinetische Untersuchungen im Gebiete der Halogensubstitution in organischen Stoffen sind dann ziemlich zahlreich von anderen Forschern ausgeführt worden²⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll der zeitliche Verlauf der Einwirkung von Brom auf Toluol und zwar mit Rücksicht auf die Geschwindigkeit des Vorganges wie auf die Bildung der Isomere untersucht werden. In beiden Beziehungen bildet die Bromierung des Toluols ein sehr ansprechendes Versuchsobjekt. Wie bekannt, wird das Toluol viel leichter als Benzol von Brom angegriffen; es bietet sich somit die Möglichkeit, auch ohne Katalysatoren den Reaktionsverlauf und zwar in weiten Temperaturgrenzen zu studieren. Bei Bromierung im Toluolüberschuß bilden sich drei Substitutionsprodukte: das Benzylbromid $C_6H_5CH_2Br$ und o. und p. Bromtoluol $C_6H_4BrCH_3$; der Reaktionsverlauf stellt somit einen typischen Fall von Nebenreaktionen dar, deren unabhängiger Verlauf noch sehr wenig studiert worden ist³⁾.

Was die Verteilung der Reaktion auf die Isomere anbetrifft, so ist durch die synthetischen Untersuchungen von Beilstein und

¹⁾ Zeit. phys. Ch. **41** (1902), S. 513.

²⁾ Siehe hierzu die Untersuchungen H. Goldschmidts, Z. phys. Ch. **48** (1904), S. 448.

³⁾ Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie **2**, 2. S. 250.

J. Schramm bekannt geworden, daß Temperaturerhöhung und Lichtwirkung der Bildung von Seitenkettensubstitution behilflich sind, Temperaturerniedrigung und die Bromüberträger dagegen die Kernsubstitution befördern. Kinetische Messungen ebenso wie genaue Angaben über die relative Menge der Isomeren unter verschiedenen Versuchsbedingungen sind nicht angestellt worden. Aus den qualitativen Angaben ließ sich jedoch folgern, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion der Benzylbromid-Bildung viel größer sein muß, als der der Kernsubstitution. Es konnte sogar die Möglichkeit vorhanden sein, daß der Temperaturkoeffizient der Kernsubstitution ≤ 1 würde, was in theoretischer Hinsicht sehr bemerkenswert wäre (s. weiter unten).

In der vorliegenden Untersuchung haben wir uns, was die Bildung von Isomeren anbetrifft, nur auf zahlenmäßige Ermittlung des Verhältnisses zwischen den Produkten der Kern- und Seitenkettensubstitution beschränkt, ohne das Verhältnis von o. und p. Bromtoluol zu bestimmen. Dies geschah aus dem Grunde, weil 1) für Untersuchungen über die Menge der ortho- und para-Substitutionsprodukte sich leicht geeignetere Beispiele finden lassen, indem die Ermittlung nicht durch die Existenz eines dritten Isomers erschwert wird ¹⁾, 2) weil es an einer einfachen und raschen Methode zur Trennung des o. und p. Bromtoluols fehlte und unsere vorläufigen, dahin zielenden Versuche für die Möglichkeit der Ausarbeitung einer solchen nicht viel versprechend waren. Präparative Erfahrungen ließen auch erwarten, daß die Mengen dieser beiden Isomere (beim Bromieren ohne Überträger) nicht sehr verschieden sind und auch von der Temperatur des Versuches nicht stark beeinflußt werden ²⁾. Es erschien also nicht lohnend, unnütz Zeit auf Erforschung dieses Verhältnisses zu verschwenden, während umgekehrt der so kraß ausgesprochene Unterschied zwischen Kern- und Seitenkettensubstitution der Forschung manche recht interessante Frage zur Lösung stellte ³⁾.

¹⁾ Vgl. hierzu die interessanten Untersuchungen von A. F. Hollemann, *Rec. des tr. ch. d. Pays Bas*, passim.

²⁾ Privatmitteilung von Prof. Dr. J. Schramm.

³⁾ Durch die eben publizierte Untersuchung von H. F. Laan (*Rec. d. tr. chim. d. Pays Bas*, **26** (1907), S. 1) sind unsere Vermutungen bestätigt worden. H. F. Laan ist es mit großer Ausdauer und Geschicklichkeit gelungen, eine analytische Methode zur Bestimmung der o. und p. Bromtoluole im Reaktionsgemisch ausfindig

Versuchsmethode und Materialien. Da wir Versuche in einem großen Temperaturintervall anzustellen hatten und bei niederen Temperaturen die Versuche langsam verlaufen, bei höherer Temperatur aber das Brom eine bedeutende Dampfspannung besitzt und dazu das Benzylbromid auch leicht flüchtig ist, so haben wir uns nach einigen mißlungenen Versuchen in Druckgefäßen (offene Gefäße sind hier nicht anzuraten) entschlossen, in früherer Weise ¹⁾ in zugeschmolzenen Röhren zu arbeiten, da nur diese allein uns die volle Sicherheit gegen jeden Stoffverlust bieten. Das Brom wurde in kleinen Glaskügelchen abgewogen, in Probierröhren von passender Größe gebracht, die zu bromierenden Stoffe, eventuell Gemische aus einer Bürette volumetrisch in die Probierröhren abgemessen, das Bromkügelchen mit einem dünnen Glasstab zerdrückt, wonach die Probierröhren rasch zugeschmolzen wurden. Da die Bromierung des Toluols sehr lichtempfindlich ist und zuerst der Bromierungsvorgang in Dunkelheit untersucht sein sollte, so wurde auf Lichtabschluß sorgfältig Rücksicht genommen. Die Probierröhren wurden mit schwarzer oder tiefbrauner Farbe angestrichen, um während der Füllung und der Zuschmelzens der Röhren das Licht abzuhalten. Auch wurden diese Operationen vorzugsweise in Abendstunden oder in verfinstertem Zimmer vorgenommen. Die zugeschmolzenen Probierröhren wurden dann in verschlossene Blechdosen gebracht und in diesen in den Thermostat eingesenkt. Nach entsprechenden Zeitintervallen wurden die Probierröhren aus dem Thermostat herausgeholt, bei den Versuchsreihen bei höherer Temperatur die Reaktion durch rasches Abkühlen der Röhren praktisch zum Stillstand gebracht, die Röhren dann geöffnet und der Inhalt rasch in eine KJ-Lösung in Erlenmeyer'schen Kolben entleert. Nach tüchtigem Durchschütteln wurde das ausgeschiedene Jod mit $\frac{2}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\frac{1}{10}$ n. Jod titriert. Der Bromverlust gibt das Maß für das Fortschreiten der Gesamtreaktion.

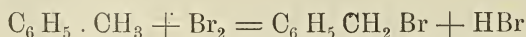
Bestimmung des Benzylbromids. Um das gebildete Benzylbromid zu bestimmen, wurde in folgender Weise verfahren. Nach beendeter Titration des ausgeschiedenen Jods wurde das in zwei

zu machen, doch lohnen die von ihm erzielten Resultate keineswegs die darauf verwendete Mühe. Die Temperaturänderungen verschieben das Verhältnis zwischen o. und p. Bromtoluol nur sehr wenig (a. a. O. S. 37). Der Konzentrationseinfluß ist von H. F. Laan nicht untersucht worden.

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 41 (1902), S. 514.

Schichten geteilte Gemisch (wässrige Salzlösung, feuchter Toluol mit Bromierungsprodukten) in einen feinen Scheidetrichter gebracht, die wässrige Schicht abgelassen und die übrig bleibende organische Schicht mit Wasser, das vorher mit benzylbromidhaltigem Toluol ausgeschüttelt war, dreimal ausgewaschen, um das Toluol von anhaftender Bromwasserstoffsäure zu befreien. Das Durchschütteln darf nicht sehr energisch sein, was auch unnütz wäre, weil doch der Bromwasserstoff ungemein leichter in Wasser, als in Toluol löslich ist. Das letzte Auswaschen wurde mit kaltem, reinem Wasser ausgeführt. Nach solchem dreimaligen Ausschütteln war HBr so weit entfernt, daß in der wässrigen Schicht mit AgNO_3 keine Trübung und nur selten nach einigen Minuten eine feine Opaleszenz zu bemerken war. Die Toluolschicht wurde dann in einen Erlenmeyr'schen Kolben abgelassen, der Scheidetrichter mit Alkohol ausgespült und das in Lösung vorhandene Benzylbromid mit alkoholischen AgNO_3 gefällt, indem nach AgNO_3 -Zusatz noch reiner, über AgNO_3 destillierter Alkohol zugesetzt worden ist, bis das Analysegemisch zu einer homogenen Lösung geworden. Die Fällung wurde unter Rückflußkühler bei Siedehitze ausgeführt, wobei die Kernsubstitutionsprodukte unangegriffen bleiben. Das Silberbromid wurde entweder gravimetrisch bestimmt, oder es wurde ein abgemessenes Volumen einer titrierten alkoholischen ca $\frac{2}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung zugesetzt und das unverbrauchte AgNO_3 mit ca $\frac{1}{10}$ n. KCNS nach Volhard rücktitriert. Soll das Benzylbromid richtig und rasch gefällt werden, so ist ein Überschuß (bis 50%) des AgNO_3 förderlich. Das Silberbromid fiel immer als reiner, hellgelber Niederschlag nieder.

Das Auswaschen der Toluolschicht muß sofort nach beendeter Titration vorgenommen und rasch durchgeführt werden: bei geschickter Handhabung läßt sich die ganze Operation in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zu Ende führen; läßt man die toluolische Benzylbromid-Lösung in Berührung mit Wasser lange (2—3 Tage) stehen, so erhält man falsche Resultate, wahrscheinlich weil das Benzylbromid von Wasser merklich zersetzt wird. In der angegebenen Weise aber gehen keine nennenswerten Mengen Benzylbromid verloren, auch werden die kernsubstituierten Produkte nicht angegriffen. Nach der Gleichung:



entsprechen einem Mol Benzylbromid 2 Grammatome Brom, einem Mol Benzylbromid entspricht weiter ein Mol AgBr. Um also aus dem Gewicht des gefällten Bromsilbers das in der Seitenkettenreaktion verschwundene Brom zu bestimmen, muß man das Gewicht des Bromsilbers g mit dem Faktor $\frac{\text{Br}_2}{\text{Ag Br}} = 0.851$ multiplizieren.

Beleganalysen. Das benutzte Benzylbromid wurde nach Schramm durch Eintropfen von Brom in Toluol in Sonnenlicht dargestellt. Obgleich ein großer Überschuß von Toluol verwendet wurde, so ließ sich nach dem Auswaschen mit Na_2CO_3 , Trocknen und Fraktionieren keine gute Ausbeute an dem bei 197° siedenden Benzylbromid erzielen. Es bilden sich hier (s. v. Laan a. a. O.) Nebenprodukte, deren Menge von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Zu den Analysen wurde nur die Fraktion, die zwischen $196-197^\circ$ überging, benutzt.

Analyse von reinem $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. In Kügelchen abgewogene Mengen des Präparates wurden mit Alkohol versetzt, titriertes AgNO_3 zugesetzt und 20 Minuten zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit KCNS rücktitriert ($1\text{ cm}^3 \text{AgNO}_3 = 2.11\text{ cm}^3 \text{KCNS}$; $1\text{ cm}^3 \text{KCNS} = 0.000701\text{ g Br.}$).

Abgewogen: $0.232\text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $7.5\text{ cm}^3 \text{AgNO}_3$ u. $0.60\text{ cm}^3 \text{KCNS}$;
gefunden $0.2289\text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} = 98.3\%$.

Abgewogen: $0.2951\text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $9.00\text{ cm}^3 \text{AgNO}_3$ u. $0.12\text{ cm}^3 \text{KCNS}$;
gefunden $0.2830\text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} = 96.0\%$.

Analyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ in toluolischer Lösung bei Gegenwart von Kern-Bromtoluolen. Abgewogene Mengen des Präparates wurden mit etwa 10 cm^3 Toluol und einigen Tropfen der kernsubstituierten Produkte versetzt und dann nach Zusatz von Alkohol wie früher mit AgNO_3 und KCNS titriert.

Abgewogen: $0.1930\text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $7.00\text{ cm}^3 \text{AgNO}_3$ u. $2.00\text{ cm}^3 \text{KCNS}$;
gefunden $0.1913\text{ g} = 99.0\%$.

Abgewogen: $0.1448\text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ verbrauchten $5.00\text{ cm}^3 \text{AgNO}_3$ u. $1.30\text{ cm}^3 \text{KCNS}$;
gefunden $0.1386\text{ g} = 95.9\%$.

Es werden also die kernsubstituierten Produkte nicht angegriffen. Daß auch das Auswaschen des Reaktionsproduktes ohne nennenswerte Verluste auszuführen ist, läßt sich aus den unten folgenden Analysen entnehmen.

Da das Auswaschen des Toluolreaktionsgemisches ohne Schwierigkeit vor sich geht, da sich die beiden Schichten leicht trennen lassen, so wurde sogleich mit den Auswaschversuchen in Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol-haltigen Reaktionsgemischen begonnen. Die kinetische Untersuchung der Reaktion in diesen Lösungsmitteln ist im IV. Teil beschrieben. Das Auswaschen gestattet sich hier viel schwieriger, da die $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ -haltige Schicht schwerer ist und zuerst abgelassen werden muß. An der Oberfläche der wässerigen Schicht wird aber auch ein Teil der organischen Stoffe durch Kapillar-Erscheinungen zurückgehalten: ein genaues Trennen der organischen Schicht von der wässerigen erfordert Mühe und Sorgfalt.

Die abgewogenen Proben waren jetzt mit 10 cm³ Mischung ($\frac{3}{4}$ Vol. C₆H₅NO₃ oder CCl₄ + $\frac{1}{4}$ Vol. C₇H₈) versetzt, eine KJ-Lösung zugesetzt, dann bis zur Entfernung des zugesetzten Halogensalzes ausgewaschen, und wie früher mit AgNO₃ gefällt und mit KCNS rücktitriert.

Versuche in nitrobenzolischer Lösung:

Abgewogen: 0.363 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 12.00 cm³ AgNO₃ u. 1.60 cm³ KCNS;
gefunden 0.353 C₇H₇Br = 97.20%.

Abgewogen: 0.277 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 9.00 cm³ AgNO₃ u. 0.73 cm³ KCNS;
gefunden 0.273 C₇H₇Br = 98.70%.

Abgewogen: 0.1862 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 6.50 cm³ AgNO₃ u. 1.30 cm³ KCNS;
gefunden 0.1855 C₇H₇Br = 99.50%.

Versuche in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung:

Abgewogen: 0.449 C₆H₅CH₂Br verbrauchten 15.0 cm³ AgNO₃ u. 3.1 cm³ KCNS;
gefunden 0.4265 C₇H₇Br = 95.00%.

Zieht man in Betracht, daß das von uns dargestellte Präparat 97.1-prozentig war, so kommt man zu dem Schluß, daß das hier zur Trennung der Halogensalze von der Lösung des Benzylbromids eingeschlagene Verfahren das Benzylbromid mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$ zu bestimmen gestattet. Die Unsicherheit in den angegebenen Grenzen ist jedoch nicht durch die kernsubstituierten Produkte verursacht, sondern durch die mechanischen Trennungsoperationen.

Die Genauigkeit der Bestimmung der Isomere konnte noch weiter getrieben werden, falls man sich entschließen wollte, spezielle, dahin zielende Versuche mit größeren Stoffmengen anzustellen. Wir zogen es jedoch vor, das Benzylbromid in jeder einzelnen Portion zu bestimmen, um uns von etwaiger Änderung seines Prozentsatzes während des Reaktionsverlaufes zu überzeugen. Die Nichtbeachtung dieser Änderungen hatte ja doch in höchst schädlicher Weise die Resultate des H. A. F. Laan (a. a. O.) beeinträchtigt.

Beschaffung von Materialien. Reines Toluol (von G. Kahlbaum und teilweise von E. Merck) wurde längere Zeit über Natrium stehen gelassen und dann über demselben zweimal destilliert. Der bei weitem größte Anteil des Toluols ging dann konstant bei 110.5° glatt über. Diese Menge wurde dann über Natrium aufbewahrt und zu unseren Versuchen verwendet.

Das Brom (Brom „Kahlbaum“) wurde zweimal aus einer Kältemischung umkristallisiert und das zweimal umkristallisierte Produkt (dessen Menge etwa $\frac{1}{4}$ der angewandten Menge betrug) für die Versuche verwendet¹⁾. In dem Brom ließ sich weder Jod, noch Chlor nachweisen.

Die zu einigen Versuchsreihen verwendeten Tetrachlorkohlenstoff

¹⁾ Z. f. phys. Ch. **41** (1902), 514. Bull. Inter. Acad. **1901**. S. 23.

und Nitrobenzol wurden mit CaCl_2 getrocknet und zweimal überdestilliert.

I.

Einfluß der Konzentration auf die Bromierungsgeschwindigkeit.

In der früheren Abhandlung über die Bromierung des Benzols¹⁾ wurde der Bromierungsvorgang meistens in konzentrierten Lösungen untersucht, indem hauptsächlich Lösungen von der Zusammensetzung $1 \text{ Br}_2 + 3 \text{ C}_6 \text{ H}_6$ und $1 \text{ Br}_2 + 5 \text{ C}_6 \text{ H}_6$ zur Anwendung kamen. Da jedoch das Toluol viel leichter angegriffen wird, so liegt in der präparativen Praxis, deren Gesichtspunkt wir nicht aus dem Auge verlieren wollten, kein Grund mehr vor, mit so konzentrierten Lösungen zu arbeiten, in denen doch zu erwarten ist, daß die Gleichungen der chemischen Kinetik nur sehr unvollkommen erfüllt werden können. Vielmehr wird auch in der Praxis, wenn die Bildung monosubstituierter Produkte angestrebt wird, die Bromierung des Toluols in verdünnter Lösung vorgenommen: das Brom wird tropfenweise dem Toluol zugesetzt. Für die Anwendung kinetischer Gleichungen ist genügende Verdünnung die notwendige Voraussetzung.

Um die hier obwaltenden Verhältnisse näher kennen zu lernen, ist eine Versuchsreihe bei 25° (im Thermostat nach Ostwald) ausgeführt mit den Mischungen in folgenden molekularen Verdünnungen:

$1 \text{ Br}_2 + 5 \text{ C}_7 \text{ H}_8$; da das spez. Gewicht des Toluols = 0.87;			
es kommt also			
auf 1 g Br_2 —			
		3.305 cm^3	$\text{C}_7 \text{ H}_8$,
$1 \text{ Br}_2 + 10 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	— 6.61	" "
$1 \text{ Br}_2 + 15 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	— 9.91	" "
$1 \text{ Br}_2 + 25 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	— 16.52	" "
$1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	— 26.44	" "
$1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	"	— 66.10	" "

In den unten angegebenen Tabellen bedeuten:

t — die Zeitdauer in Tagen.

a — das Gewicht des abgewogenen Broms.

x — die zur Zeit t umgesetzte Brommenge in Gramm.

¹⁾ Z. f. phys. Ch. 1. c. Bull. Intern. Acad. 1. c.

$x^0/0$ — dieselbe Menge in Prozenten ausgedrückt ($x^0/0 = \frac{x}{a} \cdot 100$).

$\frac{x_2}{x}$ — den Bruchteil des in der Seitenkettenreaktion verbrauchten Broms.

K — die Geschwindigkeitskonstante nach der monomolekularen Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \log \frac{100}{100-x^0/0}.$$

TABELLE I.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K
1 Br ₂ + 5 C ₇ H ₈ .					
$\frac{1}{6}$	1.070	0.426	39.8	keine sicher	1.32
$\frac{1}{4}$	0.958	0.394	41.1	nachweisbaren	0.92
$\frac{1}{3}$	0.885	0.387	43.8	Mengen von	
$\frac{2}{3}$	1.010	0.618	61.2	Benzylbromid	
1	0.959	0.615	64.1		
$\frac{5}{3}$	1.021	0.735	72.5		0.45
3	1.258	1.085	86.1	0.027	0.286
1 Br ₂ + 10 C ₇ H ₈ .					
$\frac{1}{3}$	0.932	0.180	19.3		0.291
$\frac{5}{8}$	0.877	0.296	33.8	0.04	0.287
$\frac{15}{16}$	0.841	0.339	40.4		0.240
$\frac{4}{3}$	0.901	0.395	43.8		0.187
2	0.798	0.463	58.0		0.188
$\frac{8}{3}$	0.937	0.604	64.4		0.169
$\frac{14}{3}$	1.394	1.048	75.2	0.068	0.130
7	1.124	0.898	79.9		0.100
16	1.710	1.691	98.8	0.104	0.120(?)
1 Br ₂ + 15 C ₇ H ₈ .					
$\frac{2}{3}$	0.827	0.161	19.5		0.142
1	0.959	0.258	26.9		0.136
2	0.741	0.309	41.7	0.091	0.117
$\frac{8}{3}$	1.114	0.548	49.2		0.111
3	0.791	0.429	53.0		0.109
$\frac{19}{6}$	0.608	0.347	57.0	0.099	0.114
$\frac{49}{13}$	1.018	0.668	65.5	0.135	0.113
$\frac{23}{4}$	1.201	0.839	69.9	0.165	0.090
$\frac{187}{24}$	1.072	0.782	73.2	0.162	0.073
13.2	1.433	1.309	92.8	0.205	0.086
18	1.870	1.760	94.1	0.244	0.069

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K
1 Br ₂ + 25 C ₇ H ₈ .					
1	0.915	0.177	19.4	0.236	0.0915
¹³ / ₈	0.954	0.260	27.3		0.085
⁹ / ₄	0.794	0.232	29.2	0.239	0.0667
³⁵ / ₁₂	0.876	0.298	34.0		0.0620
⁷ / ₂	0.846	0.318	37.6		0.0586
³⁵ / ₆	0.690	0.382	55.4	0.298	0.0600
7	1.150	0.680	59.1		0.0554
9	1.156	0.843	72.8	0.300	0.0627
⁵³ / ₄	1.081	0.924	85.4	0.346	0.0632
17	1.233	1.1131	90.2	0.363	0.0592
					0.0602

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
⁸ / ₃	0.830	0.219	26.4	0.400	0.0500		
5	0.876	0.387	44.5	0.458	0.0511		
¹⁷ / ₃	0.781	0.407	52.1	0.419	0.0565		
¹⁷ / ₂	0.769	0.492	64.0	0.450	0.0522		
11	0.839	0.612	73.8	0.447	0.0532		
¹⁰¹ / ₈	0.802	0.663	82.6	0.496	0.0608		
¹⁸⁷ / ₁₂	0.787	0.694	88.2	0.440	0.0600		
¹⁰⁵ / ₄	0.923	0.897	97.1	0.535 (?)	0.0586		
				0.456	0.0553	0.0301	0.0252

1 Br₂ + 100 C₇ H₈.

3	0.480	0.1544	32.1		0.05603		
⁵⁹ / ₁₂	1.486	0.6510	43.8		0.0509		
6	1.306	0.722	55.3		0.0582		
11	1.577	1.199	76.1	0.424	0.0565		
					0.0554		

Überblicken wir die in den Tabellen verzeichneten Resultate, so sehen wir, daß der Bromierungsvorgang, wie vorausszusehen war, in genügender Verdünnung von etwa 1 Br₂ + 30 C₇ H₈ (die Zahlen für 1 Br₂ + 25 C₇ H₈ zeigen in den Anfangsstadien einen noch deutlich absteigenden Gang) bis 1 Br₂ + 100 C₇ H₈, also von einer in bezug auf Brom etwa $\frac{1}{4}$ mol. Lösung an, monomolekular verläuft. Das wird bewiesen erstens durch die Konstanz der nach mo-

nomolekularer Gleichung berechneten Konstanten, die keinen Gang dann mehr aufweisen, ebenso wie zweitens durch die Unabhängigkeit des Prozentumsatzes von der Zeitdauer der Einwirkung.

Rechnet man aus den Zahlen für die Gemische $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ und $1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ die Zeitdauer, die bis 50% ev. 75% Umsatz verstreichen muß, so erhält man das folgende Ergebnis, das deutlich den monomolekularen Charakter der Reaktion hervortreten läßt:

Zeitdauer bis:		
Umsatz	50%	75%
$1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$.	5.49	11.22
$1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$	5.51	10.74
Verhältnis . . .	1.00	1.05

In konzentrierter Lösung entspricht der Verlauf, der sich auch nicht mit einer bimolekularen Gleichung deckt, einer katalytisch stark verzögerten Reaktion. Wir werden wohl nicht fehlgehen, wenn wir diese Hemmung der Einwirkung des HBr zuschreiben, der dann einen Teil des Broms als HBr_3 bindet, analog wie es von S. Bugarszky¹⁾ und Th. Richards²⁾ auch in verdünnten, wässrigen und alkoholischen Lösungen gefunden worden ist. Da uns über den Zustand des HBr in toluolischer Lösung ebenso wie über dessen Löslichkeit nichts bekannt ist, so würde eine genauere Verfolgung der Hemmung der Bromierung in konzentrierten Lösungen sehr viele und verschiedenartige Bestimmungen erheischen, zumal, wie bereits bemerkt, die Untersuchung der konzentrierten Lösungen keineswegs in diesem Falle ein besonderes Interesse erweckt. Jedenfalls ist es für uns auch weiterhin wichtig und genügend, daß in verdünnteren Lösungen das HBr keineswegs auf die Reaktion hemmend wirkt, wohl auch deshalb, weil in verdünnten Lösungen das HBr_3 total dissoziiert ist nach dem Schema $\text{HBr}_3 \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{Br}_2$.

Was die Verteilung des Broms auf Kern- und Seitenkettensubstitution betrifft, so ist die wichtige Tatsache mit Nachdruck zu

¹⁾ Z. f. phys. Ch. 38 (1901), 561.

²⁾ Z. f. phys. Ch. 41 (1902), 544.

betonen, daß diese auch von der Konzentration beeinflußt wird und zwar so, daß in verdünnter Lösung die Benzylbromid-Bildung zunimmt. Dementsprechend wird besonders bei den konzentrierten Gemischen die Menge des Benzylbromids verschieden gefunden, je nachdem man die Reaktion vollständig ablaufen läßt, oder dieselbe früher oder später abbricht ¹⁾. Bei Gemischen von der Zusammensetzung $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ und mehr Toluol machte sich dieser Einfluß nur wenig geltend, und wird verschwindend, wenn man von den Endzahlen, die bei totaler Bromierung ($x\% > 95$) gefunden worden, absieht. Man kann also bei diesen Verdünnungen annehmen, daß in den Bromierungsgrenzen $x\%$ zwischen 0—90% das Verhältnis zwischen dem gebildeten Benzylbromid und den kernsubstituierten Produkten konstant ist. Dies gibt uns die Möglichkeit, nach den bekannten kinetischen Gleichungen für Nebenreaktionen aus dem Koeffizienten K der Gesamtreaktion die Geschwindigkeitskonstanten beider Teilreaktionen (Seitenreaktion und Kernreaktion) zu berechnen.

Wir haben deshalb unsere weiteren Versuche in dem Gemisch $1 \text{ Br}_2 + 40 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ ausgeführt. Wir haben auch in fast allen Fällen auch Kontrollversuche mit dem Gemisch $1 \text{ Br}_2 + 100 \text{ C}_7 \text{ H}_8$ angestellt, um uns von der Zulässigkeit der Anwendung der monomolekularen Gleichung zu vergewissern

II.

Einfluß der Temperatur auf die Bromierungsgeschwindigkeit und die Verteilung des Broms auf Kern- und Seitensubstitution.

Die Versuche sind in den Temperaturen: 0° , 10° , 25° , 35° , 45° , 58.5° und teilweise auch 74° ausgeführt worden. Die Versuche bei 0° , die sich über eine zweimonatliche Dauer erstreckten, sind während der Winterjahreszeit in der Weise angestellt worden, daß die Blechdosen mit den Proberröhren in ein großes (10 l fassendes) Gefäß mit Wasser und Eis gebracht wurden und immer dafür gesorgt wurde, daß sich in dem Gefäß schmelzendes Eis befinde. Es ist jedoch bei so langer Dauer der Versuche schwer durchführbar,

¹⁾ Durch das Nichtbeachten dieser Tatsache sind die mühevollen Bestimmungen F. H. van Laans ihrer Allgemeinheit beraubt und stellen nur Zufallszahlen dar, die nur für die genannte Konzentration bei totalem Ablauf der Reaktion gelten. Zu allgemeinen Schlüssen sind sie nicht zu verwenden.

bei dem beschränkten Raum und der ungenügenden Apparatur, die uns zu Gebote standen, die Temperatur 0° ohne Schwankungen einzuhalten. Die Schwankungen mögen bis 1° — 1.5° betragen haben. Die Versuche bei 10° sind in dem tief gelegenen Keller des mineralogischen Instituts der Universität ausgeführt, den uns der Direktor dieses Instituts, Prof. J. Morozewicz, gütigst zur Verfügung stellte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen nicht versäumen wollen. Die Temperaturschwankungen in dem sonst während unserer Versuche ganz unbenützten Keller betrugen etwa 0.1° . Für die Temperaturen 25° , 35° , 45° wurde der gewöhnliche Thermostat nach Ostwald gebraucht. Für die Versuche bei 58.5° und 74° wurde ein doppelwandiger Thermostat mit Siedeflüssigkeit (bei 58.5° — Chloroform, bei 74° — Tetrachlorkohlenstoff) benutzt, der sehr einfach während mehrerer Stunden die Temperatur auf $\pm 0.3^{\circ}$ konstant zu erhalten gestattet. Mit Ausnahme der Orientierungsversuche bei 74° sind alle Versuche in der früher beschriebenen Weise in zugeschmolzenen Probierröhren ausgeführt. Es konnte hier ein Zweifel bestehen, ob nicht erhebliche Fehler dadurch verursacht werden, daß in den Thermostaten das Reaktionsgemisch von Zimmertemperatur eingetaucht wird. Vorwärmung des Toluols wäre unratsam gewesen, weil dadurch während des Zuschmelzens erhebliche Brom-Mengen verdampfen würden. Doch haben besondere Versuche gezeigt, daß z. B. in dem Thermostaten von 45° bereits nach drei Minuten das Toluol in der Probierröhre die Thermostaten-Temperatur annahm. Im Vergleich mit der so viel längeren Reaktionsdauer kann die so kurze Vorwärmungsdauer keine Entstellung der Resultate verursachen. Die Versuche bei 74° sind in einem Apparat, wie er von J. H. van't Hoff in den „Studien zur chemischen Dynamik“ beschrieben ist¹⁾, angestellt. Nachdem das Toluol auf 74° angewärmt worden war, wurde die entsprechende Brommenge aus einer 1 cm³ Pipette (in $\frac{1}{50}$ cm³ geteilt) eingelassen, und das Verschlubrohr sofort eingesetzt. Durch tieferes Eintauchen des Schlußrohres sind dann Proben in abgewogene Wagegläschen mit KJ-Lösung aufgenommen, die Wagegläschen wieder gewogen, und die ausgeschiedene Jodmenge mit $\frac{2}{50}$ n. Na₂ SO₃ titriert. Wegen der großen Geschwindigkeit der Reaktion bei 74° haben diese Messungen nur einen orientierenden Charakter.

¹⁾ Van't Hoff-Cohen. Studien z. Chem. Dynamik.

In den untenstehenden Tabellen ist die Bedeutung der Zeichen die gleiche wie früher; nur gemäß den allgemeinen Gleichungen (1) und (2):

$$-\frac{dx}{dx} = K(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x)$$

$$K = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

und

$$\frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{x_1}{x}; \quad \frac{k_2}{k_1 + k_2} = \frac{x_2}{x}$$

$$k_1 = K \cdot \frac{x_1}{x} = \frac{K(1-x_2)}{x}; \quad k_2 = \frac{Kx_2}{x} \quad (2)$$

bedeutet k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Kernsubstitution, k_2 — die der Seitenkettensubstitution.

TABELLE II.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
Temperatur 0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
20	0.746	0.107	14.3		0.0034		
30	1.188	0.330	27.7		0.0047		
30	0.954	0.200	31.5		0.0054		
40	1.294	0.513	39.7	0.075	0.0055		
60	1.056	0.440	41.6	0.100	0.0039		
				0.087	0.0046	0.00420	0.00040
Temperatur 10.0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
7	1.258	0.285	22.7	0.154	0.0159		
12	0.808	0.246	30.3	0.183	0.0130		
19	1.125	0.474	42.1	0.195	0.0125		
28	0.996	0.490	49.2	0.189	0.0105		
50	1.025	0.720	70.2	0.174	0.0105		
				0.180			
Konstante bei 50% Umsatz =						0.0086	0.0019
Totales Mittel =						0.0103	0.0022
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
48	0.855	0.359	58.0	0.202	0.0083		

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
Temperatur 25·0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
Die Einzeldaten siehe Tabelle I.							
				0·456	0·0553	0·0301	0·0252
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
Die Einzeldaten siehe Tabelle I.							
					0·0554		

Temperatur 35·0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
1	0·436	0·113	25·9	0·638	0·1302		
2	0·941	0·441	47·9	0·724	0·1417		
3	0·931	0·568	61·0	0·700	0·1396		
5	1·115	0·948	85·0		0·1648		
8	1·363	1·292	94·8	0·681	0·1603		
				0·674	0·1463	0·0470	0·0993
Temperatur 35·0°							
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
$\frac{5}{8}$	0·425	0·1854	43·7	0·730	0·1497		
$\frac{4}{4}$	0·396	0·287	72·6	0·697	0·1410		
				0·71	0·1453	0·042	0·103

Temperatur 45·0°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈ .							
$\frac{1}{8}$	0·454	0·140	30·7	0·855	0·477		
$\frac{5}{8}$	0·559	0·249	44·5	0·862	0·408		
1	0·548	0·365	66·6	0·866	0·476		
$\frac{13}{8}$	0·609	0·516	84·7	0·897	0·501		
2	0·701	0·654	93·3	0·919	0·586		
				0·870 ¹⁾	0·465 ¹⁾	0·061	0·404

¹⁾ Zum Mittelwert ist der letzte Versuch ($t = 2$) nicht miteingerechnet, weil die Zahlen beim Ablauf der Reaktion einen bereits deutlich aufsteigenden Gang zeigten und der letzte Versuch bereits sehr weit verlaufen war.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K	k_1	k_2
1 Br ₂ + 100 C ₇ H ₈ .							
$13/48$	0.469	0.199	42.5	0.860	0.886		
$1/3$	0.462	0.213	46.1		0.804		
$2/3$	0.498	0.380	76.4		0.939		
$7/8$	0.581	0.483	83.2	0.952	0.886		
					0.879		

Temperatur 58.5°

1 Br₂ + 40 C₇ H₈.

$1/16$	0.634	0.161	25.4		2.033		
$7/48$	0.698	0.360	51.7	0.919	2.167		
$1/4$	0.449	0.327	72.8	0.922	2.262		
$5/12$	0.762	0.694	91.1	0.941	2.520		
Mittel bei 50°/0 Umsatz				0.919	2.16	0.17	1.99
Totales Mittel				0.930	2.24	0.157	2.08

Temperatur 74°

1 Br₂ + 40 C₇ H₈.

Zuerst wurden auch bei dieser Temperatur einige Versuche in der früheren Weise in zugeschmolzenen Röhren (ohne Vorwärmung) angestellt:

0.669 Br, nach 5 Stunden ist das Brom vollständig verschwunden. Ausbeute an Benzylbromid 99.5%.

0.501 Br, nach 1 1/2 Stunden vollständig bromiert.

0.573 Br, nach 1 Stunde bis auf Spuren bromiert (übriggebliebenes Brom = 0.003 gr).

Diese beiden letzten Proben zusammen ergaben analytisch eine Ausbeute an Benzylbromid = 97.4%.

Zieht man in Betracht, daß während der Erwärmung im Thermostaten, die sich bei dieser kurzen Versuchsdauer bemerkbar machen muß, das Brom auch teilweise kernsubstituierend wirken mußte, so kann man sicher folgern, daß bei 74°, in der angegebenen Konzentration (40 C₇ H₈) die Gesamtmenge des Broms in der Seitenkette substituiert wird.

Nun wurde in dem Apparate nach van't Hoff versucht, auch bei dieser Temperatur die Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Zu dem vorgewärmten Toluol wurde aus einer Kapillarpipette Brom zugesetzt (etwa 1 gr auf 40 C₇ H₈), und durch Eindrücken des Schlußrohres wurden die Proben entnommen. Die Anfangskonzentration ist nach 1 Minute empirisch bestimmt. Die angeführten Zahlen geben den Titer pro 1 gr des Reaktionsgemisches an.

t (in Minuten)	$\text{cm}^3 \frac{2}{50} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$K = k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	10.3	
7	9.16	0.0073
16	7.69	0.0079
25	6.27	0.0085
		0.0080 = 11.5 Tagkonstanten.

In einem anderen Versuche wurden aber etwa viermal größere Zahlen beobachtet, so daß jedenfalls gefolgert werden kann, daß die $K = k_2$ bei 74° etwa 20–40 beträgt. Wegen der großen Dampfspannung der beiden Stoffe bei dieser Temperatur lohnte es sich nicht, die Versuche weiter zu führen.

Betrachten wir nun die Ergebnisse in den Tabellen, so sehen wir, daß auch bei der angewandten Verdünnung die Reaktion nicht bei jeder Temperatur ohne kinetische Störung verläuft. Dies zeigen sehr deutlich die Versuche bei 10° , bei denen eine sehr gute Temperaturkonstanz zu erreichen war. Die Konstanten haben einen absteigenden Gang, ähnlich wie er schon auch bei 25° bei konzentrierteren Lösungen beobachtet wurde (s. Tab. I). Die Ursachen sind wohl auch hier wie dort in einer Hemmung durch HBr zu suchen. Die Tribromwasserstoffsäure ist wohl bei niedrigerer Temperatur noch in solchen Konzentrationen existenzfähig, in denen sie bei höherer Temperatur bereits fast vollständig dissoziiert ist. Die Hemmung bezieht sich in gleicher Weise auf Kern- und Seitensubstitution, wie dies aus der Konstanz des x_2/x zu ersehen ist. Daß es sich doch um monomolekulare Reaktion handelt, beweist der Versuch mit $100 \text{ C}_7\text{H}_8$, der zu einer Konstante 0.0083 führte. Vergleicht man diese Zahl mit der Konstante, die mit $40 \text{ C}_7\text{H}_8$ bei gleichem Bromumsatz beobachtet worden ist ($K = 0.0105$), so beträgt der Unterschied nur 20%, während die Konzentrationen um 250% verschieden sind.

Ganz regelmäßig nach monomolekularem Typus verläuft die Reaktion bei 25° und 35° : die Konstanz der K , wie die Unabhängigkeit des prozentuellen Umsatzes von der Konzentration, sind dafür hinreichende Beweise.

Bei höherer Temperatur tritt eine Störung ein, welche der bei niederen Temperaturen erfolgenden, bereits oben besprochenen gerade entgegengesetzt ist. Bei 45° und noch deutlicher bei 58° haben die Zahlen einen stark aufsteigenden Gang; bei 45° ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnteren Lösun-

gen größer als in konzentrierteren. Besonders diese letzte Erscheinung ist sehr interessant und würde eine eingehende Untersuchung lohnen, denn sie ist mit der reinen Fassung des Massenwirkungsgesetzes unvereinbar und — falls man die durch die Dampfphase bewirkten Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit, was sehr wahrscheinlich ist, vernachlässigt, — deutet darauf hin, daß an der Reaktion gewisse, durch Dissoziation der Anfangsstoffe entstandene Produkte beteiligt sind ¹⁾. Da dieser Teil unserer Untersuchung der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten beider Teilreaktionen gelten sollte, so haben wir die Störungen, die ein besonderes Gebiet darstellen würden, hier nicht weiter verfolgt.

Wir wollen nun die Temperaturkoeffizienten berechnen. Für die Temperaturen 25° und 35° können wir dies ungehindert tun; bei Temperaturen, wo Störungen vorliegen, suchten wir diese auf die Weise zu umgehen, daß wir die Konstanten bei gleichem Bromumsatz, und zwar = 50% Br, als Vergleichskonstanten nehmen. So werden solche Zahlen miteinander verglichen, denen ein gleicher HBr-Druck in Röhren entspricht ²⁾.

TABELLE III a.
Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenreaktionen.

Temperaturgrenzen	$\frac{k_1(t+10)}{k_1(t)}$	$\frac{k_2(t+10)}{k_2(t)}$
0—10	ca 2·0	ca 4·8
10—25	2·30	5·6
25—35	1·57	3·93
35—45	1·30	4·05
45—58·5	2·15	3·26

Wird zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten das reine arithmetische Mittel der Versuchsdaten herangezogen, so erhält man die untenstehende Tabelle III b, in der dieselbe Gesetzmäßigkeit, nur in unwesentlichen Zügen verschoben, hervortritt.

¹⁾ Vgl. hierzu H. Goldschmidt, Ber. Ber. **30** (1897), S. 680.

²⁾ Eine Extrapolation auf die Anfangsgeschwindigkeit, die theoretisch richtiger wäre, konnte hier nicht durchgeführt werden, denn bei der Versuchsanordnung müssen sich auf Anfangsstadien die spärlichsten Daten beziehen.

TABELLE III b.
Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenreaktionen.

Temperaturgrenzen	$\frac{k_1(t+10)}{k_1(t)}$	$\frac{k_2(t+10)}{k_2(t)}$
0—10	ca 2.5	ca 5.5
10—25	2.04	5.08
25—35	1.57	3.93
35—45	1.30	4.05
45—58.5	2.01	3.36

Aus den beiden Zusammenstellungen läßt sich folgern, daß die Benzylbromidbildung einen abnorm hohen Temperaturkoeffizienten

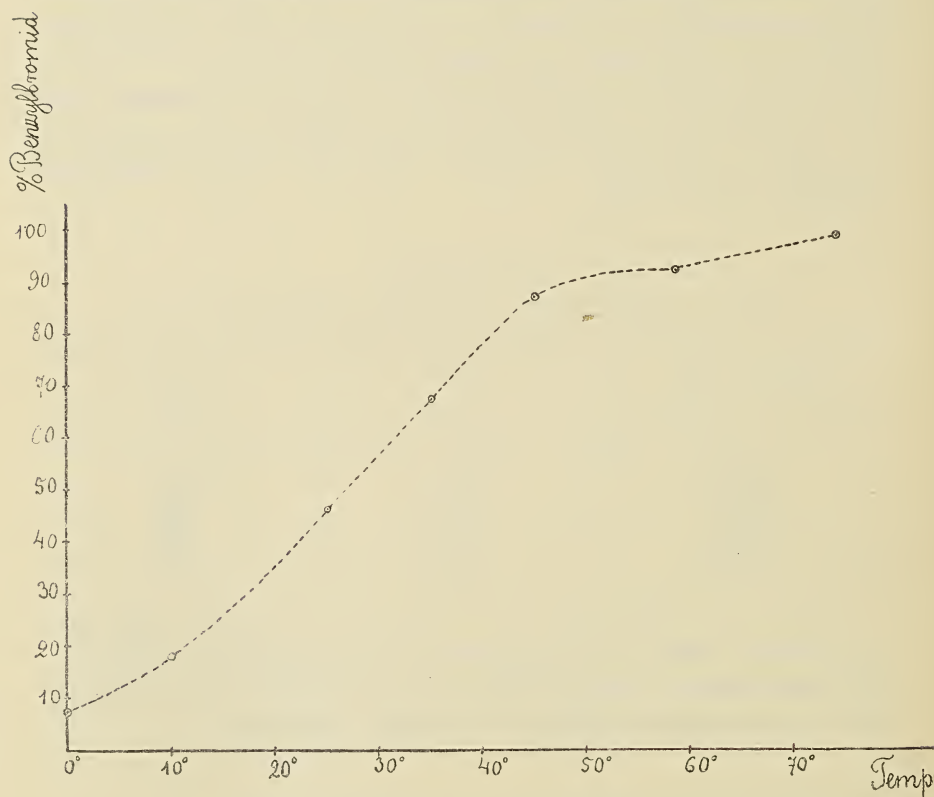


Fig. 1.

hat, der in dem am sicherstem und einwandfrei erforschten Temperaturgebiet (25—45°) rund 4.0 beträgt. Derartige große Tempe-

raturkoeffizienten einfacher Reaktionen sind, so weit uns bekannt, bis jetzt nur bei sehr niederen Temperaturen beobachtet worden ¹⁾. Die Kernsubstitution dagegen hat einen auffallend kleinen Temperaturkoeffizienten, und die Verschiedenheit der beiden Reaktionen in dieser Beziehung vergrößert die Ausbeuten an Benzylbromid bei hoher Temperatur. Das prozentuelle Verhältnis dieser Ausbeuten ist in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Wie ersichtlich, verläuft die Kurve anfangs der Temperatur nahezu proportional, um dann von etwa

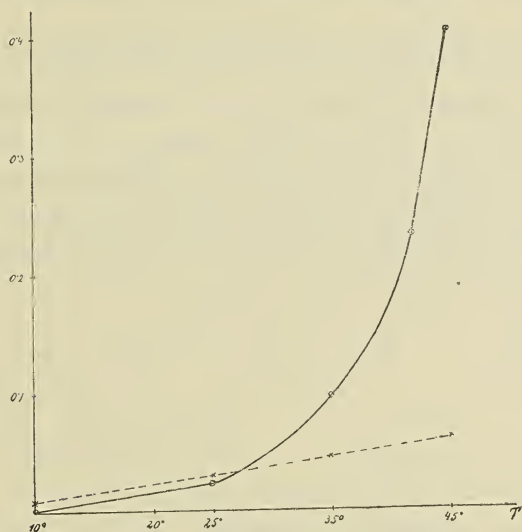


Fig. 2.

45° Grad an sich in viel langsamerem Tempo der Ausbeute von 100% zu nähern. Diese Verzögerung des Aufsteigens dürfte indessen kaum auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Zwar machen sich die unvermeidlichen Analysenschwankungen besonders in der Nähe der Grenzausbeuten 0% und 100% empfindlich fühlbar; würde man jedoch die Kurve über 45° in früherer Richtung ziehen, so müßte man die 100% Ausbeute schon bei etwa 52–54° Grad erwarten. Daß aber eine solche Ausbeute an $C_6H_5CH_2Br$ auch bei 58.5° noch nicht erzielt wird, zeigen die beststimmenden und sehr sorgfältig ausgeführten Analysen dieser Versuche.

Fig. 2 stellt die beobachteten Geschwindigkeitskoeffizienten k_1

¹⁾ I. Płotnikow, Zeit. f. phys. Ch. 53 (1905), 605.

und k_2 in dem best untersuchten Gebiete zwischen 10° und 45° dar: die punktierte Linie gibt die k_1 -Werte, die gezogene die k_2 -Werte an.

Die wahrscheinliche Deutung des ausgesprochen kleinen Temperaturkoeffizienten der Kernreaktion wird weiter unten folgen (S. 718), nachdem dieselbe Erscheinung, die in noch höherem Grade (Temperaturkoeffizient = 1.0 bis 1.2) für die durch Jodzusatz katalysierte Kernsubstitution auftritt, erörtert werden wird.

III. Bromierung mit Jod als Überträger.

Von den zahlreichen Katalysatoren (Überträgern) der Halogensubstitution haben wir hier die Einwirkung des Jods näher studiert.

Während die üblichen Metallechloride (AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3) eine sehr energische Wirkung ausüben und auch meistens in dem Reaktionsgemisch unlöslich sind, läßt sich die übertragende Wirkung des Jods durch Konzentrationsänderungen beliebig in seiner Stärke variieren, auch erfordert dieser Stoff keinen absoluten Ausschluß von Feuchtigkeit, wie dies gegen die äußerst hygroskopischen, organischen Lösungen der Metallechloride absolut notwendig ist.

Während die Wirkungsart der Metallhalogene, deren katalytische Reaktionsbeschleunigung meist der Konzentration proportional erfolgt¹⁾, noch fast ganz in Dunkel gehüllt ist, wurde die übertragende Wirkung des Jods mit Sicherheit auf die intermediäre Bildung des Bromjods zurückgeführt²⁾ und man fand, daß diese Katalyse ein eigentümliches, interessantes Gesetz befolgt, indem der Koeffizient der katalytischen Reaktion dem Quadrat der JBr-Konzentration proportional ist³⁾.

¹⁾ S. z. B. H. Goldschmidt, Zeit. f. phys. Ch. **48** (1904), 424.

²⁾ L. Bruner, Bull. Intern. Acad. **1902**, S. 181; Zeit. f. phys. Ch. **41** (1902), S. 513.

³⁾ Auf diese Regelmäßigkeit habe ich bereits in meiner ersten Mitteilung (Bull. Intern. Acad. **1900**, S. 37) hingewiesen. Indem ich bei meiner ausgedehnten, zusammenfassenden Arbeit (Zeit. f. phys. Ch. **41** (1902), S. 513) eine andere, weniger zweckmäßige Berechnungsart angewendet habe, wurde ich freundlich von Prof. W. Lash Miller (Toronto) darauf aufmerksam gemacht, daß sich in meinen neuen Resultaten diese quadratische Beziehung wiederfinden läßt. Ein analoges Gesetz bei der Chlorsubstitution bei JCl-Gegenwart wurde dann von A. Sator gefunden. In den oben angeführten Versuchen schließe ich mich der Berechnungsart des letzteren an.

Die unten in Tabellen verzeichneten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß ebenso wie früher nicht fertiges Bromjod, sondern eine toluolische Jodlösung benutzt wurde. Als Stammlösung wurde eine solche benutzt, daß 10% des gesamten Broms als Bromjod gebunden und (teilweise) für die Bromierung unwirksam gemacht wurde. Da die Jodwirkung in der Verdünnung 1 Br₂ + 40 C₇H₈ (26.4 cm³) untersucht wurde, so muß die Stammjodlösung (10% Jod genannt) in 26.4 cm³ — $\frac{127}{80} \cdot 0.100$ gr Jod enthalten, also 0.1586 gr in 26.4 cm³, gleich in 1 cm³ — 0.00601 gr Jod. Die anderen Lösungen sind durch Verdünnen der Stammlösung dargestellt.

Bei der Berechnung ist immer die zugesetzte Jod-, eventuell die gebildete Bromjodmenge in Abzug gebracht. Es sei z. B. ein Versuch mit 10% Jod angestellt und es sei a die abgewogene Menge Brom und z die durch Titration zur Zeit t gefundene Halogenmenge (in Brom ausgedrückt). Dann ist das verfügbare Brom gleich $0.9 a$ und das zur Zeit t noch bestehende x gleich $(z - 0.2 a)$; in Prozenten also ist

$$x\% = \frac{(z - 0.2 a)}{0.9 a} \cdot 100.$$

Es ist also allgemein:

das freie Brom: $\left(1 - \frac{1}{n}\right) a$

x das noch vorhandene Brom: $\left(z - \frac{2}{n} a\right)$, und

$$x\% = \frac{\left(z - \frac{2}{n} a\right)}{\left(1 - \frac{1}{n} a\right)} \cdot 100,$$

wo n der Reihe nach 10, 20, 40, 100 bedeutet. In der Weise sind aus den Titrationen die Zahlenreihen unter x und $x\%$ berechnet.

Da die Reaktion auch merklich ohne Katalysatoren-Zugabe fortschreiten kann, so darf der Gesamtverlauf, wenn das Koexistenzprinzip der Reaktionen giltig ist, durch die Gleichung dargestellt werden:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 (a-x) + k'_1 (a-x)$$

$$K' = k_1 + k_2 + k'_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

wo k_1 und k_2 die frühere Bedeutung haben, k'_1 aber die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Kernsubstitution bezeichnet. Um das k'_1 allein zu erhalten, muß man von dem mit Jodzusatz beobachteten K' das ohne Jodzusatz früher bestimmte K abziehen: in der Weise sind die Zahlen sub k'_1 berechnet. Zwar wird durch Jodzusatz auch die absolute Konzentration des Broms verändert, indem sie *in maximo* um 10% verringert wird, doch wurde bei den Temperaturen 25° und 35° sicher bewiesen, daß die Reaktion ohne Störung, unabhängig von der Konzentration, richtig monomolekular verläuft. Auch bei 35° und 45° sind Versuche nur mit 1% und 2.5% Jod angestellt, so daß die Konzentration hier nur ganz unwesentlich verändert wird. Bei 0° hat das Abziehen der unkatalysierten Reaktion nur den Wert einer kleinen Korrektur.

Das k_2 ist in der früher angegebenen Weise durch Benzylbromid-Bestimmung berechnet worden, indem $k_2 = K' \cdot \frac{x_2}{x}$ ist.

TABELLE IV.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K'	k_2	k'_1
Temperatur 0° ¹⁾							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈							
pro 1 gr Brom — 0.1586 gr Jod (10% Jod).							
1/8	0.6350	0.281	49.3	0.00	2.36		2.36
1/4	0.900	0.567	70.00	0.00	2.09		2.09
5/12	1.048	0.815	86.5	0.00	2.087		2.08
							2.14
pro 1 gr Brom — 0.0793 gr Jod (5% Jod).							
1	0.746	0.480	67.8	0.00	0.492		0.487
43/24	0.702	0.551	82.5	0.00	0.423		0.419
							0.453
Extrapoliert auf 50° Umsatz = 0.554							
pro 1 gr Brom — 0.01586 gr Jod (1% Jod).							
8/3	0.607	0.113	18.8	0.00	0.0339		
6	0.721	0.232	32.4	0.00	0.0282		
8	0.903	0.371	41.7	0.00	0.0292		
16	1.326	0.808	63.9	0.00	0.0277		
					0.0292		0.0246
Mittel bei 50% Umsatz = 0.0284							
							0.0238

¹⁾ Bei diesen Versuchen bei 0° war die Jodlösung zuvor sorgfältig auf 0° abgekühlt.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K'	k_2	k_1'
-----	-----	-----	---------	---------	------	-------	--------

Temperatur 25°

1 Br₂ + 40 C₇ H₈10% Jod²⁾.

$\frac{5}{96}$	0.871	0.349	44.5		4.90		
$\frac{9}{96}$	0.863	0.463	59.6		4.20		
$\frac{1}{4}$	0.829	0.647	86.7		3.50		
$\frac{17}{24}$	0.9715	0.8726	99.8	0.012 (?)	3.81		
Totales Mittel = 4.10						4.05	
Mittel bei 50% Umsatz = 4.54						4.49	

5% Jod.

$\frac{1}{4}$	0.967	0.454	49.4		1.18		
$\frac{5}{6}$	1.1350	0.902	83.7		0.945		
$\frac{29}{24}$	1.098	1.005	90.05	0.04 (?)	0.829		
Totales Mittel = 0.985						0.930	
Mittel bei 50% Umsatz = 1.180						0.125	

2.5% Jod.

$\frac{17}{24}$	0.5970	0.227	39.0	0.10	0.304		
$\frac{13}{12}$	0.796	0.392	50.6	0.083	0.2827		
2	0.8430	0.575	69.9		0.2607		
$\frac{15}{4}$	1.0320	0.891	88.6	0.116	0.248		
0.103 Tot. Mitt. = 0.274						0.0282	0.219
Mittel bei 50% Umsatz = 0.283						0.0292	0.228

1% Jod.

2	0.911	0.318	35.2	0.287	0.0942		
4	0.828	0.442	53.9	0.281	0.0841		
5	0.977	0.656	63.7	0.310	0.0880		
6	0.948	0.665	70.8	0.292	0.0891		
9	0.989	0.820	84.0	0.309	0.0884		
0.295					0.0887	0.0262	0.0334

²⁾ Nach $t = \frac{1}{4}$ wurde in einem Versuch mit 1.2775 Brom noch nach Abzug des Jods 0.1107 gr Brom gefunden. Da mit Jod 0.1277 Brom als Bromjod verbunden sein sollten, so beweist der Versuch, daß im Laufe eines Tages nach dem Verbräuche des freien Broms (denn bei $t = \frac{3}{4}$ war, wie aus den Tabellen ersichtlich, das freie Brom verschwunden) nur etwa 15% Brom des Bromjods eingewirkt haben. Die relative Beständigkeit des Bromjods in den zu bromierenden Lösungen wird hiermit auf neue bestätigt.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K'	k_2	k_1'
Temperatur 35°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈							
2·5% Jod.							
$\frac{2}{3}$	0·665	0·406	62·6	0·176	0·639		
1	0·578	0·401	72·3	0·187	0·558		
				0·181	0·598	0·109	0·452
1% Jod.							
1	0·419	0·167	40·3	0·342 (?)	0·224		
2	0·314	0·200	64·4	0·423	0·224		
3	0·443	0·373	85·1	0·460 (?)	0·2756		
				0·410	0·241	0·0984	0·095

Temperatur 45°							
1 Br ₂ + 40 C ₇ H ₈							
2·5% Jod.							
$\frac{7}{24}$	0·543	0·291	55·0	0·390	1·19		
$\frac{2}{3}$	0·727	0·566	79·7	0·372	1·04		
				0·381	0·115	0·422	0·650
1% Jod.							
$\frac{1}{4}$	1·237	0·414	33·8		0·716		
$\frac{1}{2}$	0·465	0·433	50·6	0·602	0·613 (?)		
$\frac{7}{8}$	0·717	0·539	76·0	0·710	0·709		
1	0·544	0·432	80·2	0·698	0·703		
				0·670	0·685	0·460	0·220

Betrachtet man die Zahlenresultate, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

Bei großen Jodmengen zeigen die Zahlen auch bei 25°, wo sie ohne Jodzusatz sicher konstant waren, einen deutlich absteigenden Gang¹⁾. Die Erscheinung ist bei 2·5% nur wenig störend, bei 1% Jod ist sie bereits verschwunden, indem die Zahlen unregelmäßig und unbedeutend um einen Mittelwert schwanken. Die Erscheinung ist sicher mit der Dissoziation des Bromjods in Lösung in Beziehung zu bringen.

¹⁾ Ganz dieselbe Erscheinungen zeigen die von A. Slator bei der Chlorierung des Benzols in Gegenwart von JCl ermittelten Zahlen. (Z. f. phys. Ch. 45 (1903), 513).

Die Kern- und die Seitensubstitution sind unabhängig verlaufende Nebenreaktionen; mit wachsender Jodkonzentration überwiegt die Kernsubstitution immer stärker ¹⁾. Berechnet man die k_2 -Werte aus den unkatalysierten Versuchen und den mit Jodzusatz ausgeführten, so bekommt man Zahlen, die miteinander in der Fehlergrenze übereinstimmen und sich desto mehr einander nähern, je günstiger die Versuchs- und Analysenbedingungen sind (mittlere Versuchstemperatur, nicht zu kleine x_2/x -Werte. S. unten die fettgedruckten Zahlen).

TABELLE V.

Temperatur	% Jodbromid	k_2 ohne Jodzusatz	k_2 mit Jodzusatz
25	1%	0 0252	0 0262
25	2.5%	0 0252	0 0292
35	1%	0 0993	0 0984
35	2.5%	0 0993	0 109
45	1%	0 404	0 460
45	2.5%	0 404	0 422

In Anbetracht der zahlreichen Analysenschwierigkeiten, wie der Störungen des monomolekularen Verlaufes, deren rechnerische Eliminierung, je nachdem weniger oder weiter bromierte Analysenproben vorliegen, verschieden ausfallen muß, kann die Übereinstimmung sicher als genügend betrachtet werden.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von

¹⁾ Es mag hervorgehoben werden, daß A. Slator in seiner öfters zitierten Untersuchung gefunden hat, daß die Verteilung des Chlors in der Substitutions- und Additionsreaktion unabhängig von der Konzentration des JCl sein soll. In der Arbeit sind keine eingehenden Protokolle der entsprechenden Versuche verzeichnet; jedenfalls hat das Resultat etwas befremdliches und es schiene uns voreilig zu folgern, daß die beiden Reaktionen gekoppelt sein sollten. Denn ebenso wie die Seitenkettenbromierung ist auch die Chloraddition sehr lichtempfindlich, was auf einen von dem der Kernsubstitution verschiedenen Reaktionsmechanismus hindeutet.

Sollte sich der Slator'sche Befund bestätigen, so würde die Hexachloraddition sich den beiden o- und p-Kernbromierungen analog verhalten, denn nach den Resultaten H. F. Laans ist das Verhältnis dieser beiden Isomere von der Temperatur und auch von den verschiedenen Katalysatoren (SbBr₃, FeBr₃) fast gar nicht beeinflusst.

der Bromjodkonzentration. Aus den oben mitgeteilten Zahlen kann man nun die Abhängigkeit der k_1' -Werte von der Jodkonzentration untersuchen, um festzustellen, ob und inwieweit sich die früher ausgesprochene Gesetzmäßigkeit, die Proportionalität dieser Werte mit dem Quadrat der Bromjodkonzentration, hier wiederfindet. Wo die Zahlen einen Gang zeigen, wurden als Vergleichszahlen die auf 50% Umsatz interpolierten Werte benutzt.

TABELLE VI.

Jodkonzentrationen	1%	2.5%	25%	10%
Verhältnis der Quadrate der JBr-Konzentration	1	6.25	25	100
Verhältnis der k_1' -Werte bei 0°	1		24.2	99.1
„ 25°	1	6.8	34	135
„ 35°	1	4.7		
„ 45°	1	2.95		

Bei 0° und auch bei 25°, besonders bei nicht allzu weit liegenden Jodkonzentrationen (1—3%) ist das quadratische Gesetz sicher erfüllt. Bei größeren Konzentrationen zeigt sich die Wirkung ein wenig zu stark, bei 5% JBr einer Potenz 2.16, bei 10% JBr einer Potenz 2.30 entsprechend. Bei höheren Temperaturen dagegen versagt das Gesetz förmlich. Über die Ursachen dieser Erscheinung müssen weitere Versuche Auskunft bringen. Wahrscheinlich darf man von etwa 35° nicht mehr das JBr als zur Bromierung unwirksam ansehen: es werden dadurch eben die Konstanten nicht ganz richtig berechnet, und die zugesetzte Bromjodkonzentration wird zu hoch angerechnet, indem nur das nichtdissoziierte Bromjod wirklich katalysierend wirkt. Versuche über die Dissoziation des Bromjods in Lösungen bei verschiedener Temperatur werden darüber Klarheit verschaffen können.

Wirkungsgrad des Jodzusatzes. Es ist interessant, aus den oben mitgeteilten Zahlen festzustellen, wie sich bei gleicher Bromjodkonzentrationen die Geschwindigkeitskonstante k_1' der katalysierten zu der Geschwindigkeitskonstante k_1 der unkatalysier-

ten Kernsubstitution verhält. Das geht aus der untenstehenden Tabelle hervor.

TABELLE VII.

Wirkungsgrad des Jodzusatzes $\frac{k_1'}{k'}$ für 1 Br₂ + 40 C₇ H₈.

Temperatur	1% JBr	2·5% JBr
0°	5·7	
25°	1·1	7·6
35°	2·1	9·8
45°	3·6	10·7

Die gleiche Katalysatorkonzentration hat also bei verschiedenen Temperaturen keineswegs die gleiche Wirkung. Auffallend ist, daß der Wirkungsgrad durch ein Minimum geht, um bei höheren Temperaturen wieder zuzunehmen, trotzdem die angeblichen Bromjodkonzentrationen bei diesen Temperaturen sicher zu hoch geschätzt werden.

Temperaturkoeffizient der katalysierten Reaktion. Wir wollen denselben nur für die beiden Temperaturen 0° und 25° berechnen, bei denen das quadratische Gesetz gültig ist, denn nur bei diesen Temperaturen eigentlich dürfen wir die angegebenen Bromjodkonzentrationen den Angaben nach als gleich zu betrachten.

TABELLE VIII.

Bromjodkonzentrationen	$\frac{k_1'(t+10)}{k_1'(t)}$ zwischen 0°—25°
1%	1·02
5%	1·31
10%	1·29

Der Temperaturkoeffizient ist auffallend klein, noch kleiner, als er für die unkatalysierte Kernsubstitution (s. S. 710) gefunden worden ist. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei der Chlorierung des Benzols ein, da A. Sator für diese Reaktion bei Gegenwart von JCl bei kleinen Katalysatorkonzentrationen den Temperaturkoeffizienten 1·05 gefunden hatte (zwischen 15° und 25°).

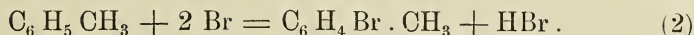
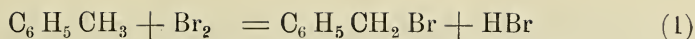
Theoretische Deutung der Ergebnisse. Bevor wir zu den weiter angeführten Versuchen über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Bromierung und Photobromierung übergehen (die zur Kontrolle unserer Anschauungen angestellt wurden), wollen wir hier einige theoretische Bemerkungen über die in unserem Falle vermutliche Ursache der Isomerenbildung und der hierbei beobachteten Gesetzmäßigkeiten anknüpfen.

Die Hauptverschiedenheit der beiden Reaktionen ist ja zuerst die Verschiedenheit ihrer Temperaturkoeffizienten, die die Verteilung bei verschiedenen Temperaturen regelt. Überblickt man die z. B. von van't Hoff gegebene Zusammenstellung der bisher ermittelten Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Reaktionen, so fällt es in die Augen, daß dieselben im allgemeinen desto höher sind, je kompliziertere Stoffe an der Reaktion teilnehmen, indem die größten Werte (6—7) bei den Enzymen beobachtet worden sind. Die kleinsten dagegen (1·2—1·3) sind bei der (zwar bei höherer Temperatur untersuchten) Dissoziation des Arsen- und Phosphor-Wasserstoffes beobachtet worden, wo wir durch den monomolekularen Verlauf der Reaktion gezwungen sind anzunehmen, daß die Spaltung anfangs in freie Atome vor sich geht¹⁾.

Zieht man dieses in Betracht zusammen mit der später noch zu erwähnenden Tatsache, daß elektrolytisch dargestellte Halogene, wo wir sie *in statu nascendi* anzunehmen pflegen, auch in siedendem Toluol nur kernsubstituierte Produkte bilden, so erscheint die Idee als sehr plausibel, daß die Kernsubstitution durch andere chemische Individuen als die Seitensubstitution verursacht wird. Die außerordentliche photochemische Empfindlichkeit der Seitensubstitution und die Unbeeinflussbarkeit der Kernsubstitution durch Licht wären auch als Stütze wie die oben ausgesprochene Hypothese anzuführen. Als einfachste derartige Deutung wäre die Formulierung, wonach die Seitensubstitution durch die vorwiegende Brommolekel Br_2 , die Kernsubstitution dagegen durch die zwar in sehr geringer Konzentration befindlichen, doch viel reaktionsfähigeren, freien Br -Atome besorgt wird²⁾. Die Formulierung der beiden Reaktionen würde sich dann ergeben:

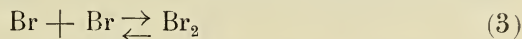
¹⁾ Es mag hier erwähnt werden, daß subatomare (radioaktive) Umwandlungen von der Temperatur ja schon gänzlich unbeeinflusst bleiben.

²⁾ Vgl. hierzu L. Bruner. Bull. Inter. Acad. 1902, S. 181. Zeit. ph. Ch. 41 (1902), S. 524.



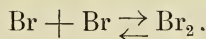
Die beiden Gleichungen ergeben in bezug auf die mit der Zeit abnehmende Bromkonzentration dieselbe monomolekulare Gleichung, sofern man annimmt, wie das durch Molekulargewichtsbestimmungen öfters nachgewiesen ist, daß das meiste Brom als Br_2 vorliegt und nur sehr wenig in Atome dissoziiert ist¹⁾.

Denn nach dem Schema

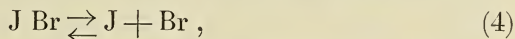


ist das $[\text{Br}]^2$ proportional $[\text{Br}_2]$, die durch Titration gemessene oder die zuerst gewogene Brommenge gibt aber die Konzentration $[\text{Br}_2]$ an.

Unsere Formulierung steht also im Einklang mit dem ohne Katalysatorzusatz als monomolekular erkannten Reaktionsverlauf. Wird Jod (Bromjod) zugesetzt, so wird die Konzentration der Br-Atome nicht nur durch das Gleichgewicht



sondern auch durch die Dissoziation des Bromjods geregelt:



dann ist aber die $[\text{Br}]$ -Konzentration der Konzentration des $[\text{JBr}]$ proportional. Da das Gleichgewicht der Bromatome zugleich in bezug auf die Gleichung (3) und (4) erfüllt sein muß, so wird sich der Verbrauch der Bromatome nach der Gleichung (2) in Übereinstimmung mit den oben gesammelten Versuchstatsachen folgendermaßen herausstellen²⁾:

$$-\frac{d[\text{Brom}]}{dt} = k_1 [\text{Br}]^2 = k_1 [\text{Br}_2]$$

und bei Jodzusatz:

$$= k_1 [\text{Br}_2] + k_1' [\text{Br}_2] [\text{JBr}]^2.$$

¹⁾ Vgl. L. Bruner. Zeit. phys. Ch. **41** (1901), 524 und A. Slator a. a. O. S. 553.

²⁾ In seiner öfters hier zitierten Arbeit betont richtig A. Slator im Anschluß an die Betrachtungen von Prof. R. Luther, daß mit den kinetisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten verschiedene Reaktionsformulierungen vereinbar sind. Es wäre jedoch unrichtig, sich deshalb einer Deutung und Formulierung der Reaktionen zu enthalten, zumal wenn auch anderweitige Gründe vorliegen, die als Stützen für etwaige Formulierung angeführt werden können.

Von diesem Gesichtspunkt aus mußte die Abweichung von dem quadratischen Gesetz bei höherer Temperatur (s. o.) nur eine scheinbare sein, verursacht durch die unbekannten und bei der Rechnung unberücksichtigten Dissoziationsverhältnisse des Jodbromids.

Welcher Art die Bromatome sein, die wir uns hier durch Dissoziation der Brom-Molekel und des Bromjods als entstehend denken, wird durch die weiter angegebenen Versuche näher erörtert. Diese Versuche deuten darauf hin, daß wir sie wahrscheinlich als Ionen aufzufassen haben ¹⁾.

IV.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Nebenreaktionen.

Die unten angeführten Versuche sind durch folgende Überlegungen veranlaßt worden. Nachdem der Einfluß der Bromkonzentration auf die Benzylbromid-Bildung nachgewiesen worden ist, blieb immer noch die Möglichkeit offen, daß auch das molare Verhältnis zwischen Brom und Toluol maßgebend ist. Es erschien also die Untersuchung angezeigt, welche Ausbeuten an $C_6H_5CH_2Br$ erzielt werden, wenn die Bromkonzentration die gleiche bleibt wie in den Versuchen $1 Br_2 + 40 C_7H_8$ (also 1 gr Brom in 26.4 cm³ Gemisch), das Verhältnis aber von Brom zu Toluol anders wird, etwa $1 Br_2$ auf 10 C_7H_8 . Es sind also Versuche angestellt mit Gemischen, die aus 25 Volumprozenten Toluol und 75 Volumprozenten des Verdünnungstoffes zusammengesetzt worden sind, und von dem Gemisch wurde immer 26.4 cm³ auf 1 gr Brom zugesetzt.

Was die Wahl der Lösungsmittel betrifft, so wurden Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol benutzt. Außer der absoluten Widerstandsfähigkeit dieser Stoffe gegen den Angriff von Brom wurden für diese Wahl folgende Momente maßgebend. Es wurde bereits die Hypothese erwähnt, wonach die Isomerenbildung auf Unterschiede in der Wirkung der Brom-Molekel und Brom-Atome (Ionen?) geschoben worden ist. Es konnte also erwartet werden, daß ähnlich wie die Isomerenverteilung durch Anwesenheit der Überträger zu gunsten der Kernsubstitution verändert wird, dies auch durch Änderung des Lösungsmittels erzielt werden konnte.

¹⁾ L. Bruner. Über die elektrolytische Leitfähigkeit vom Brom und Jod. Bull. Inter. 1907. S. 731.

In nicht ionisierenden Lösungsmitteln sollte das Verhältnis der Isomere unverändert bleiben und nur die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten in Betrag der Verminderung der aktiven Menge des Toluols vermindert werden; ionisierende Lösungsmittel sollten dagegen die Kernsubstitution fördern und überhaupt die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Nun ist CCl_4 ein träges, isolierendes Lösungsmittel, Nitrobenzol dagegen ein unter den organischen Stoffen typischer, starker Jonisator.

Der Versuch hat unsere Vermutung vollauf bestätigt. Im Nitrobenzol wird das Benzylbromid nun in äußerst geringer Menge gebildet; auch der Reaktionsverlauf weist interessante Störungen (katalytische Hemmungen) hin. Wir lassen zuerst die Versuchsergebnisse folgen.

Versuche in Tetrachlorkohlenstoff.

TABELLE IX.
75 Vol. % CCl_4 + 25 % Vol. C_7H_8
1 gr Br_2 in 26.4 cm^3 Gemisch.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K_{CCl_4}
Temperatur 25°					
21	1.484	0.625	42.1		0.0113
36	1.031	0.624	60.5		0.0112
				0.40 ¹⁾	0.0112
Temperatur 35°					
$14/3$	0.267	0.069	25.7		0.0276 (?)
6	0.303	0.105	34.8		0.0309
11	1.420	0.884	61.6	0.66	0.0378
				0.66 ²⁾	0.0321
Temperatur 45°					
3	0.357	0.195	54.5	0.86	0.114
6	0.890	0.716	80.4	0.894	0.118
				0.877	0.116

¹⁾ Beide Versuche wurden bei der vorzüglichen Konstanz der K -Werte zusammen auf $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ analysiert.

²⁾ Ein Versuch mit 1.403 gr Br_2 die bis auf 3% verbraucht worden sind, weshalb der Versuch bei der Berechnung der Konstante nicht mitberücksichtigt worden ist, ergab für $x_2/x = 0.72$. Die ersten Versuche mit kleinen Brommengen sind für die schwierige $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ -Bestimmung unbrauchbar.

Vergleicht man die Zahlen mit den Angaben der Tabelle, so sieht man, daß die Verteilung des Broms auf die beiden Nebenreaktionen unverändert geblieben ist¹⁾.

Durch Division der früheren K -Werte durch die neuen Konstanten K_{CCl_4} erhalten wir:

Temperatur	$\frac{K}{K_{CCl_4}}$
25°	4.9
35°	4.56
45°	4.0

Die Geschwindigkeitskonstante ist also (bei höherer Temperatur ganz genau) im Verhältnis zu der Toluolkonzentration gesunken, die in dem verwendeten Gemisch viermal kleiner als in reinem Toluol ist. Man darf also folgern, daß beide Nebenreaktionen mit einer der Toluolkonzentration proportionalen Geschwindigkeit verlaufen. Ein ähnliches Resultat wurde von A. Slator bei der Chlorierung des Benzols in CCl_4 gefunden, jedoch nur bei verdünnter Benzol-Lösung (10—20 Volumprocente C_6H_6). Wird etwa 50% C_6H_6 + 50% CCl_4 mit reinem Benzol verglichen, so sinkt die Konstante um das vierfache, obgleich die Benzolkonzentration nur auf das doppelte vermindert worden ist. Im Benzol geht also die Reaktion durch Einfluß des Mediums schneller als in CCl_4 vor sich. Beim Toluol ist dieser Unterschied nicht mehr vorhanden, indem die Proportionalität mit der aktiven Toluolmasse zwischen 100% und 25% Vol. bestehen bleibt. Während Benzol ein rein aromatisches, in diesem Falle reaktionbeschleunigendes Medium ist, ist Toluol durch Einführung der Methylgruppe auch in dieser Beziehung bereits viel ähnlicher den dem Methantypus gehörenden Stoffen²⁾.

¹⁾ Ebenso verhält es sich bei der Chlorierung des Benzols in CCl_4 . S. A. Slator, l. c. S. 529.

²⁾ Daß in aromatischen Kohlenwasserstoffen Reaktionen rascher verlaufen, als in denen der Fettreihe, wird wohl eine allgemeine Gesetzmäßigkeit sein. Daß Benzol durch Alkyl-Substitution ein für Reaktionen trägeres Medium wird, ist auch in anderen Fällen beobachtet worden. Vgl. z. B. Nernst, Theor. Ch., II. Aufl., S. 535.

Versuche in Nitrobenzol.

Die Bedeutung der Zeichen ist die gleiche, wie oben angegeben. K''_{NO_2} bezeichnet die Konstante der bimolekularen Gleichung $= \frac{x}{a(a-x)t}$; K'''_{NO_2} die Konstante der trimolekularen Gleichung $= \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$; a wurde immer gleich 100 gesetzt.

TABELLE X.

75 Vol. % $C_6H_5NO_2$ + 25% Vol. C_7H_8 .

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K_{NO_2}	K''_{NO_2}	K'''_{NO_2}
Temperatur 25°							
pro 1 gr Br ₂ — 26·4 cm ³ Gem.							
$1/_{16}$	0·376	0·186	49·9		4·8	0·16	0·0024
$1/8$	0·407	0·249	61·3		3·30	0·126	0·0022
$1/4$	0·430	0·295	68·5		2·01	0·086	0·0019
$2/8$	0·869	0·686	78·9		1·01	0·071	0·0016
1	0·925	0·771	83·4		0·81	0·050	0·0016
2*	0·403	0·352	87·3		0·45	0·035	0·0015
$17/8$ *	1·080	0·956	88·5		0·44	0·034	0·0009
3	0·552	0·495	89·7		0·33	0·029	0·0016
				0·013 ²⁾			
pro 1 gr Br ₂ -- 66·1 cm ³ Gem.							
$1/8$	0·513	0·173	33·7		1·43	0·0405	0·00048
$7/_{12}$	0·526	0·281	53·4		0·57	0·0195	0·00029
$8/3$	0·601	0·444	74·0		0·22	0·0010	0·00048

Temperatur 35°

pro 1 gr Br_2 — 26·4 cm ³ Gem							
$1/_{12}$	0·243	0·157	64·8		5·44	0·220	0·0042
$1/6$	0·256	0·199	77·8		3·93	0·211	0·0054
$1/4$	0·375	0·293	78·3		2·65	0·144	0·0036
$5/6$	1·140	1·015	89·1	0·029	1·15	0·098	0·0049

2) Die beiden mit einem Stern bezeichneten Versuche ($x=87·3$ und $88·5\%$) wurden zusammen analysiert, nachdem qualitative Proben gezeigt hatten, daß Benzylbromid gar nicht oder verschwindend wenig gebildet wird.

t	a	x	$x^0/0$	x_2/x	K_{NO_2}	K''_{NO_2}	K'''_{NO_2}
pro 1 gr Br ₂ — 66·1 cm ³ Gem.							
$5/_{24}$	0·413	0·247	59·9		1·91	0·072	0·0072
$1/_{8}$	0·549	0·331	60·3		1·20	0·046	0·0058
$19/_{24}$	0·398	0·282	71·0		0·68	0·037	0·0016
1	0·412	0·318	77·1		0·64	0·034	0·0008

Temperatur 45°

pro 1 gr Br ₂ — 26·4 cm ³ Gem.							
$1/_{24}$	0·508	0·330	64·4		2·4	0·44	0·0084
$5/_{48}$	0·751	0·567	75·4		5·85	0·29	0·0072
$1/_{4}$	0·471	0·392	83·2	0·114	3·10	0·19	0·0064

pro 1 gr Br₂ — 66·1 cm³ Gem.

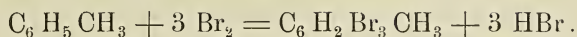
$1/_{8}$	0·379	0·207	54·7		2·75		
$2/_{8}$	0·396	0·332	83·9	0·17(?)	0·79		

Temperatur 74°

pro 1 gr Br ₂ — 26·4 cm ³ Gem.							
$1/_{24}$	0·570	0·463	81·2	0·189	18		

Bei der Betrachtung der oben verzeichneten Ergebnisse macht sich der bedeutende, die Benzylbromid-Bildung hemmende Einfluß des $C_6H_5NO_2$ auf den ersten Blick bemerkbar. Bei 25° und 35° kann überhaupt die Bildung des $C_6H_5CH_2Br$ sogar nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei 74°, wo in toluolischer Lösung die Ausbeute an Benzylbromid 100% beträgt, sinkt sie in Nitrobenzol auf etwa 19%. Zugleich verändert die Reaktion vollständig ihren Verlauf. Die monomolekularen Konstanten sinken um das zehnfache, auch bleibt der in Reaktion getretene Betrag nicht mehr von der Konzentration unabhängig. Rechnet man die Zahlen durch, so erhält man — mit Ausnahme der ersten Reaktionsstadien — annähernd auf trimolekulare Reaktion stimmende Konstanten. Auch verhalten sich die Zeiten des gleichen Prozentumsatzes ungefähr wie die Quadrate der Konzentrationen. Wir haben deshalb anfangs die Vermutung gehabt, ob hier nicht ein ähnlicher Fall wie bei der Phenolbromierung vorliege, die, wie bekannt, in wässriger Lösung Tribromphenol, in organischen Lösungsmittel dagegen (CS_2 , CH_3COOH) —

monosubstituierte Produkte liefert. Die Reaktion konnte dann trimolekular sein, nach dem Schema:



Es wurde deshalb ein Versuch mit größerer Menge ausgeführt, und zwar wurden etwa 16·5 gr Brom (5·2 cm³ Brom) zu 430 cm³ der Nitrobenzol-Toluol-Mischung zugesetzt und das Gemisch in zugeschmolzener Kolbe bei 25° etwa zwei Tage lang bromiert. Nachdem der Hauptanteil des Nitrobenzols mit Wasserdampf abgetrieben worden war (kein Brom in der organischen Phase des Destillats nachweisbar!), wurde das übrig bleibende Reaktionsgemisch direkt fraktioniert. Bei 170°—190° ging die Hauptmenge der Bromsubstitutionsprodukte ein zwischen 190° und 210°, stark mit Bromprodukten verunreinigtes Nitrobenzol über; in der Fraktion aber, die höher als 210° destillierte, ebenso wie in den kleinen Überresten im Destillierkolben, war kein Brom mehr nachzuweisen. Da die höher bromierten Produkte feste, sehr hoch (wohl nicht unzersetzt) siedende Stoffe sind, so hätten sie, falls sie sich wirklich gebildet hatten, in dem Destillierkolben bleiben müssen und sich aus dem Rückstand extrahieren lassen. Da jedoch darin kein Brom vorhanden war, so ist also die Bildung trisubstituierter Produkte ausgeschlossen.

Die Ursache des eigentümlichen Reaktionsverlaufes in Nitrobenzol ist wohl darin zu suchen, daß in diesem Lösungsmittel das HBr bedeutend löslicher ist und mit dem vorhandenen Brom Tribromwasserstoff bildet, analog wie es beim Bromierungsvorgang in wässriger Lösung der Fall ist, welcher unter ähnlicher Reaktionshemmung erfolgt¹⁾. Beim Öffnen der Röhren bemerkten wir immer, daß der Dampfdruck des HBr über Nitrobenzol viel geringer ist, als über reinem Toluol: gasförmiger Bromwasserstoff entweicht nur in ganz geringer Menge. Orientierende Versuche, die wir über die Löslichkeit des HBr in C₆H₅NO₂ angestellt haben, zeigten uns auch, daß HBr darin merklich löslich ist und daß die Löslichkeit durch Bromgegenwart erhöht wird²⁾. Es mag auch hier erinnert

¹⁾ Th. Richards. Zeit. phys. Ch. **41** (1902), 544; St. Bugarszky. Zeit. phys. Ch. **38** (1901), 561.

²⁾ Bei diesen Versuchen wurde gasförmiger HBr direkt durch einige mit C₆H₅NO₂ und mit nitrobenzolischen Bromlösungen beschickte Versuchsflaschen durchgeleitet.

werden, daß für das Jod und die Jodide die Bildung analoger Polyhalogensalze in nitrobenzolischer Lösung von H. Dawson und seinen Mitarbeitern sicher konstatiert worden ist und daß sich dabei sogar Enneajodide nach der Formel MJ_9 bilden ¹⁾. Da analoge Versuche über Polybromide nicht vorliegen und auch die Dissoziationsverhältnisse dieser Produkte unbekannt sind, so können eingehendere Rechnungen über die angeführten Zahlen erst bei weiteren, diesbezüglichen Untersuchungen aufgenommen werden.

Neben dem gestörten Reaktionsverlauf bildet das stark ausgeprägte Vorwalten der kernsubstituierten Produkte die zweite Eigentümlichkeit der Reaktion in Nitrobenzol. Es darf wohl diese Erscheinung damit in Zusammenhang gebracht werden, daß das Brom und *a fortiori* die Polybromwasserstoffsäure in Nitrobenzol in Ionen gespalten werden ²⁾. Wenn auch die stark wechselseitig beeinflussten Ionen, wie z. B. die Chlor- oder Brom-Anionen der Chlor- und Bromwasserstoffsäure keine direkte, chlorierende Wirkung ausüben, so erscheint es doch wohl plausibel, daß die durch zuerst auftretende Neutralisation der elektrischen Ladungen entstehenden freien Halogenatome vorzugsweise die Kernsubstitution bedingen. Es mag hier auf die wichtige von J. B. Cohen und seinen Mitarbeitern ³⁾ beobachtete Tatsache hingewiesen werden, wonach elektrolytisch an der Kohle-Anode entwickeltes Chlor auch in siedendem Toluol ausschließlich kernsubstituierte Produkte bildet. Die entstandenen freien Halogenatome zeigen sich der Seitensubstitution unfähig.

V.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Photobromierung des Toluols.

Wie bekannt, ist die Bromierung des Toluols äußerst lichtempfindlich, indem bei Belichtung ausschließlich Benzyl- und in konzentrierterer Lösung wohl auch Benzalbromid entsteht ⁴⁾. Nachdem

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **18** (1902), 69. Journ. Ch. Soc. **81**, 524. Proc. Ch. Soc. **20** (1904), 126. Referate. Chem. Zentral. **1902**, I, 1039, 1313; **1904**, II, 176.

²⁾ Über die elektrolytische Dissoziation des Broms siehe die folgende Mitteilung.

³⁾ Jour. Ch. Soc. **87** (1905), S. 1034. Chem. Zentral. **1905**, II, 672.

⁴⁾ J. Schramm. Rozpr. Akad. Um. **16** (1886), 12. Ber. Ber. **18** (1885), 607, auch F. H. v. der Laan, a. a. O. S. 15.

im vorstehenden Abschnitt gezeigt worden ist, daß dissoziierendes Lösungsmittel die Seitenkettensubstitution vereitelt, so erschien es interessant, dieselbe Beziehung auch eventuell für die Photobromierung nachzuweisen: zugleich wurde es hier wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte möglich, auch solche Lösungsmittel zu untersuchen, die gegen einen längeren Angriff des Broms sich als nicht widerstandsfähig erweisen und bei höherer Temperatur nicht angewandt werden können.

Da wir über keine Mittel zur quantitativen, photochemischen Forschung verfügten, so konnten wir unseren Versuchen nur einen qualitativen, orientierenden Charakter geben: nichtdestoweniger geht aus den Versuchen vollkommen klar hervor, daß in allen ionisierenden Lösungsmitteln die Photobromierung außerordentlich viel langsamer erfolgt als in isolierenden Lösungsmitteln von gesättigtem Kohlenwasserstofftypus. Die gewöhnliche Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Abhängigkeit vom Medium¹⁾ ist hier gerade umgekehrt gewendet.

Versuchsausführung. In möglichst verfinstertem Zimmer wurden in gut gereinigte Probierröhren von mittlerer Größe 9 cm³ des betreffenden Lösungsmittels eingefüllt. Andererseits wurde 3·64 gr Brom in 24·0 cm³ eines auf 0° abgekühlten Toluols gelöst (um dem vorzeitigen Angriff von Brom vorzubeugen) und von dieser Mischung, die dem Molarverhältnis 1 Br₂ + 10 C₇ H₈ entspricht, mit einer Pipette immer 3·0 cm³ zu den Probierröhren zugesetzt. Das Reaktionsgemisch war also immer 75% Vol. Lösungsmittel + 25% Vol. Toluol und die Bromkonzentration war 1 gr Brom auf 26·4 cm³ Gemisch. Nachdem alle Probierröhren mit dem bromhaltigen Toluol versetzt und durchgerührt waren, wurden sie alle in demselben Eproutetten-Stativ möglichst rasch an ein in der Mittagszeit eben hell von der Sonne belichtetes Fenster gebracht. Es wurde nun die zur Entfärbung der Gemische, also zum Verschwinden des Broms nötige Zeit notiert. Obgleich die Zahlen nicht absolut streng vergleichbar sind, weil ja die Helligkeit der Bestrahlung sich mit der Zeit ändert, so weisen sie doch so enorme Unterschiede auf, daß die gesuchte Regelmäßigkeit deutlich hervortritt.

¹⁾ Vgl. z. B. Nernst. Theor. Ch. II. Aufl., S. 535.

TABELLE XI.

0.46 gr Brom in 12.0 cm³ Reaktionsgemisch.

Zusammensetzung des Gemisches	Entfärbung	Bemerkungen
25% C ₇ H ₈ . 75% CCl ₄	fast momentan	In den ersten vier Lösungsmitteln ist die Entfärbung jedenfalls in wenigen Sekunden beendet. Doch läßt sich sicher konstatieren, daß sie in Benzol etwas mehr Zeit beansprucht.
75% CS ₂	fast momentan	
75% C ₃ HCl ₃	fast momentan	
75% C ₆ H ₆	nach 5—6 Sekunden	
Reines Toluol	nach 2—3 Sekunden	
25% C ₇ H ₈ . 75% C ₆ H ₅ NO ₂	nach 3—4 Stunden	Im Nitrobenzol kann die Entfärbung nicht sicher konstatiert werden, weil das Reaktionsgemisch einen blassen, braunen Ton annimmt. Doch sind die Unterschiede der Zeitdauer so enorm, daß die Reihenfolge der Lösungsmittel sicher ermittelt ist.
75% C ₅ H ₁₁ OH	nach 6 Stunden	
75% CH ₃ .COOC ₂ H ₅	in einem Tage nicht	
75% CH ₃ COOH	zu entfärben	

Da die nitrobenzolische Lösung während 3—4 Stunden auch in Dunkelheit weitgehend kernbromiert wird, so wurde behufs Feststellung, ob etwa in diesem Lösungsmittel nicht die Kernsubstitution photochemisch beeinflusst wird, die nitrobenzolische Probe auf Benzylbromid analysiert. Von 0.46 gr Brom wurde zu Benzylbromidbildung 0.312 gr Brom verbraucht. Es wird also auch hier die Seitensubstitution photochemisch beeinflusst. Wegen der großen Geschwindigkeit der Kernreaktion in Nitrobenzol kann offenbar die Ausbeute des Benzylbromids nicht 100% betragen; in unserem Versuch belief sie sich auf 70%.

Im Falle des Nitrobenzols konnte man noch an eine — wohl unwahrscheinliche — rein optische Schutzwirkung dieses nicht-farblosen Stoffes gegen die chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes denken. Es wurde deshalb ein Versuch so ausgeführt, daß eine Probierröhre mit Brom in reinem Toluol in ein großes Becherglas mit Nitrobenzol gesetzt wurde und dann der Sonnenbelichtung unterworfen. Das Brom verschwand augenblicklich: von einer optischen Schirmwirkung kann also hier nicht die Rede sein.

Die genaue quantitative Untersuchung der Photobromierung des Toluols, und zwar zuerst mit Rücksicht auf den Einfluß des Lösungsmittels, soll in nächster Zukunft fortgesetzt werden, sobald ich über die nötigen Mittel verfügen werde.

Aber schon aus den oben angeführten Versuchen läßt sich wohl schließen, daß der Zustand des Broms in dem zuletzt genannten Lösungsmittel ein anderer sein muß als in den Lösungsmitteln vom Kohlenwasserstofftypus. Die Feststellung dieses Unterschiedes muß außer kinetischen Beobachtungen mit anderen physikalischen Methoden versucht werden. Von den Voraussetzungen ausgehend, daß hier möglicherweise eine Jonisation des Broms vorliege, wurden von einem von uns zur Zeit orientierende Versuche über die elektrolitische Leitfähigkeit nitrobenzolischer Bromlösungen angestellt, die in der Tat das Resultat ergaben, daß in diesen Lösungen Brom (und auch Jod) sich deutlich als Elektrolyt verhält. Die Resultate dieser Versuche sind in einer besonderen Mitteilung wiedergegeben ¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Die Bromierung des Toluols wurde in genügender Verdünnung als monomolekulare Reaktion erkannt; die beiden Nebenreaktionen: Kern- und Seitensubstitution sind unabhängige, nicht gekoppelte Reaktionen.

2. Es wurde die Verteilung des Broms auf beide Nebenreaktionen zwischen 0° und 74° bestimmt und das Verhältnis von einer bestimmten Verdünnung aus von der Konzentration unabhängig gefunden. Es konnten dadurch die Temperaturkoeffizienten der beiden Nebenreaktionen berechnet werden. Die Kernsubstitution hat einen kleinen Temperaturkoeffizienten, der in dem am genauesten untersuchten Temperaturgebiete (10°—35°) nur 1·3 bis 1·5 beträgt, also zu den kleinsten unter den bekannten gehört. Die Seitensubstitution hat einen Temperaturkoeffizienten, der meist über 4·0 beträgt.

3. Der Einfluß des Jods (des Jodbromids) auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Bromverteilung wurde untersucht. Die Kernsubstitution wird durch Bromjod beschleunigt und zwar ist die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion dem Quadrat der Bromjod-Konzentration proportional. Je niedriger die Temperaturen,

¹⁾ Bull. Inter. Acad. 1907, S. 731.

in desto weiteren Konzentrationsgrenzen ist das Gesetz gültig. Bei Temperaturen von etwa 35° versagt es förmlich. Die Gründe dafür werden diskutiert. Der Temperaturkoeffizient der katalysierten Reaktion ist auffallend klein: 1.0 bis 1.2.

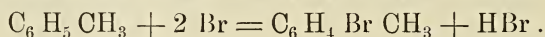
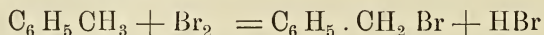
4. In Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bleibt der monomolekulare Reaktionstypus wie auch die Verteilung des Broms bei allen untersuchten Temperaturen (25°—45°) erhalten. Die Geschwindigkeitsverminderung ist der Verminderung der Toluolkonzentration sehr annähernd proportional.

In Nitrobenzol ist der Reaktionsverlauf total verändert, indem die Reaktion wohl durch entstehendes HBr stark gehemmt wird. Die Ausbeute an Benzylbromid ist auffallend vermindert. Nitrobenzol befördert also die Kernsubstitution, ähnlich wie es die Überträger tun.

5. Die seitensubstituierende Photobromierung des Toluols wird auch durch den Einfluß des Mediums stark beeinflusst. Träge, assoziierende Lösungsmittel sind der Photobromierung günstig, dissoziierende Medien, wie $C_6H_5NO_2$, Amylalkohol, Essigsäure wirken auf dieselbe in höchstem Grade hemmend. Optische Schutzwirkung ist dabei ausgeschlossen.

6. Aus allen angeführten Versuchen ist der Zusammenhang zwischen dem Reaktionsverlaufe und der (elektrolytischen) Dissoziation des einwirkenden Broms, eventuell Bromjods klar ersichtlich.

Die beobachteten Tatsachen lassen sich mit einer Formulierung in Einklang bringen, wonach die Seitensubstitution durch Brom-Molekel (Br_2), die Kern-Substitution durch Brom-Atome (Jonen) (Br) zustande kommt, gemäß den Formeln:



41. M. L. BRUNER. O elektrolitycznym przewodnictwie bromu i jodu w nitrobenzolu. (*Über die elektrolytische Leitfähigkeit von Brom und Jod in Nitrobenzollösungen*). (*Sur la conductibilité électrique du brome et de l'iode en solution nitrobenzénique*). Mémoire présenté par M. K. Olszewski m. t.

Die Eigentümlichkeiten, die der Bromierungsvorgang des Toluols in Nitrobenzollösungen aufweist, worüber an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt worden ist, haben mich auf die Idee gebracht, eine Dissoziation dieses Halogens in diesem Lösungsmittel zu vermuten, und deshalb habe ich zuerst einige orientierende Versuche über die elektrolytische Leitfähigkeit einiger Brom- und Jod-Lösungen in organischen Lösungsmitteln aufgestellt. Über eine geringe, elektrische Leitfähigkeit der Halogene in Schwefeldioxyd hat bereits vor vier Jahren P. Walden in seiner Untersuchung über „abnorme Elektrolyte“ berichtet¹⁾, doch ist, so viel mir bekannt, seit jener Zeit das Problem nicht weiter gefördert worden.

Die Versuche sind in einem gewöhnlichen Elektrolytgefäß von der Arrhenius'schen Form ausgeführt worden; es wurden blanke Platinelektroden benutzt; der Siemens'sche Widerstandskasten faßte insgesamt 1000 Ohm. Die Minimum-Einstellung konnte immer mit größter Schärfe bewerkstelligt werden. Angaben über die Beschaffung der Halogene wie der organischen Lösungsmittel finden sich in der Abhandlung über die Bromierung des Toluols (s. oben).

Die Versuche mit Brom wurden in der Weise ausgeführt, daß in das Gefäß 10 cm³ C₆H₅NO₂ gebracht und dann ein gewogenes, zugeschmolzenes Glaskügelchen mit Brom in dem Gefäß zerdrückt wurde. Der Widerstand wurde sofort abgelesen und dann die Lösung entweder sofort verdünnt oder über eine längere Zeitdauer (mit oder ohne Elektroden bewahrt) von Zeit zu Zeit gemessen, um die Veränderungen der Leitfähigkeit zu beobachten.

Aus diesen vorläufigen Versuchen, deren Einzelergebnisse weiter unten mitgeteilt werden, ergibt sich das allgemeine Resultat, daß die Halogene in Nitrobenzol eine ausgeprägte, elektrolytische Leitfähigkeit besitzen, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol aber nicht.

Um zuerst über die noch nicht aufgeklärte Veränderlichkeit der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 43 (1903), 385.

Leitfähigkeitswerte mit der Zeit Aufschluß zu geben, sei zunächst ein Versuchsprotokoll angeführt; in diesem Versuch ist nach jeder Verdünnung die Lösung eine längere Zeitdauer beobachtet worden. In der Tabelle sind nur die Widerstandswerte angegeben.

TABELLE I.

Temper. = 20° C. Kapazität des Gefäßes = 0.1273.

Beobachtungszeit	Widerstand
6° 50'	in reinem Nitrobenzol mit dem Widerstandskasten von 1000 Ohm nicht zu bestimmen. Einstellung 1—2 mm auf der Meßbrücke
6° 55'	Ausgangslösung: 0.453 g Br ₂ in 10 cm ³ C ₆ H ₅ NO ₂ $\varphi = 3.70 \cdot 10^3$
7° 25'	702 687
7° 30'	$\varphi = 7.40 \cdot 10^3$
8° 00'	740 690
8° 05'	$\varphi = 14.8 \cdot 10^3$
8° 09'	760 713
8° 10'	$\varphi = 29.6 \cdot 10^3$
8° 55'	920 685
am nächsten Tage (im Elektrolyt-Gefäß aufbewahrt)	697

Die Veränderung der Leitfähigkeit (die auch von P. Walden in SO₂ beobachtet und nicht eliminiert werden konnte) macht sich also besonders bei verdünnteren Lösungen geltend, doch ist sie nicht so bedeutend, um die Messungen verhindern zu können. Um die Λ -Werte zu bestimmen, wurde also in der Weise vorgegangen, daß die Verdünnungen und die Messungen möglichst rasch nacheinander ausgeführt wurden. Untenstehende Tabelle gibt die Resultate wieder; die ganze Meßreihe wurde in einer halben Stunde ausgeführt.

TABELLE II.

Temper. = 20° C. Kapazität des Gefäßes = 0.1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ (pro Mol. Br ₂) in ccm ³	Widerstand	$\Lambda = \kappa \varphi$
4° 05'	∞	unbestimmbar	
4° 07'	3.46 . 10 ³	716	0.61
4° 11'		719	
4° 12'	6.92 . 10 ³	713	1.23
4° 15'		796	
4° 17'	13.84 . 10 ³	808	2.08
4° 19'		788	
4° 20'	27.7 . 10 ³	1015	3.46
4° 22'		979	
4° 23'	55.4 . 10 ³	1208	5.55
4° 26'		1195	
4° 28'	110.8 . 10 ³	1508	9.31
		1462	
4° 30'	221.6 . 10 ³	2013	14.3
		2012	
4° 32'	443 . 10 ³	9115 (!)	6.2 (!)
		8010 (!)	

Ein anderer Versuch mit Brom in C₆H₅NO₂ wurde in der Weise angestellt, daß durch Zufügen einer sehr kleinen Brommenge (im Glaskügelchen) von Anfang an eine verdünnte Lösung hergestellt und deren Veränderung mit der Zeit untersucht wurde.

TABELLE II a.

Temper. = 20° C. Kapazität des Gefäßes = 0.1273.

12° 25'	32.3 . 10 ³	1074	3.84
12° 30'		882	
1° 00'		789	5.1
1° 30'		736	5.5

Interpoliert man aus den Werten der Tabelle II den Wert Λ für die Verdünnung $\varphi = 32.3 \cdot 10^3$, so erhält man $\Lambda = 3.79$, also in genauer Übereinstimmung mit dem ohne vorangehende Verdünnung direkt beobachteten Werte 3.84. Die rasch beobachteten Zahlen dürfen also wohl für richtig angesehen werden.

Um die Schwankungen einzuschränken, wurde auch eine Versuchsreihe bei niedrigerer Temperatur, und zwar bei 7° ausgeführt. Das zum Verdünnen zu verwendende Nitrobenzol wurde auch sorgfältig in dem Kühlbade auf 7° abgekühlt.

TABELLE III.

Temper. 7° C. Kapazität des Gefäßes 0.1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ (pro Mol. Br ₂) in cm ³	Widerstand	$\Lambda = \kappa \varphi$
5° 45'	∞	unbestimmbar; Einstellung 0—1	
6° 55' 6° 10'	$3.42 \cdot 10^3$	865 865	0.50
6° 20' 6° 35'	$6.84 \cdot 10^3$	880 880	0.99
6° 40' 6° 45' 7° 00'	$13.7 \cdot 10^3$	855 (?) 885 868	1.98
7° 20'	$27.4 \cdot 10^3$	881	3.97
7° 25' 7° 27' 7° 40' 8° 15'	$54.8 \cdot 10^3$	1052 988 893 862	6.58
8° 35'	$109.6 \cdot 10^3$	1674	8.18

Brom in Tetrachlorkohlenstoff ergab keine Leitfähigkeit.

Versuche mit Jod. Obgleich schon eine chemische, substituierende Wirkung des Broms auf das so widerstandsfähige Nitrobenzol bei der kurzen Versuchsdauer ausgeschlossen erscheint, wurden noch einige parallele Versuchsreihen mit nitrobenzolischem Jod-

Lösungen ausgeführt. Da das Jod sich zwar beträchtlich aber langsam in Nitrobenzol auflöst, so konnte eine bestimmte Jodlösung nicht erst im Elektrolytgefäß hergestellt werden, sondern es wurden diese Lösungen vorerst in einer größeren Quantität vorbereitet. Das Jod wurde in heißem Nitrobenzol aufgelöst, 24 Stunden lang stehen gelassen, und diese Lösung gelangte nun zur Untersuchung. Der Jodgehalt der Lösung wurde titrimetrisch bestimmt.

TABELLE IV.

Temper. 20° C. Kapazität des Gefäßes 0.1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ in cm ³ pro 1 Mol. J ₂	Widerstand	$\Lambda = \kappa \varphi$
1° 00'	5.15 · 10 ³	2380	0.28
4° 15'		2214	
		2253	
4° 20'	10.3 · 10 ³	2855	0.46
21'		2765	
22'		2729	
5° 30'		2561	
5° 31'	20.6 · 10 ³	3177	0.82
32'		3104	
33'		3048	
45'		2817	
6° 10'		2800	
7° 40'		2665	0.98
am nächsten Tage, nachdem die Lösung in zugeschlif- fenem Wagegläs- chen aufbewahrt worden ist			
1° 00'		2232	1.28
5° 00'		2038	

Ich lasse jetzt eine Versuchsreihe mit rasch nacheinander durchgeführten Verdünnungen folgen. Die Anfangslösung von der Konzentration $\varphi = 5.15 \cdot 10^3$ cm³ ist die früher erwähnte Lösung, sie war in dieser Versuchsserie bereits drei Tage alt.

TABELLE V.
 Temper. 20° C. Kapazität des Gefäßes 0.1273.

Beobachtungszeit	Verdünnung φ in cm^3	Widerstand (Ohm)	$\Lambda = \kappa \varphi$
5° 35'	5.15 . 10 ³	2090	0.31
5° 40' 42'	10.3 . 10 ³	2925 2776	0.447
5° 45' 46'	20.6 . 10 ³	3210 3097	0.82
5° 50' 51'	41.2 . 10 ³	3964 3545	1.32
5° 54' 56'	82.4 . 10 ³	4725 4185	2.21
5° 59' 6° 05' 6° 15' 7° 15'	164.8 . 10 ³	5766 5100 4450 3862	3.6
am nächsten Tage			
11° 00' 8° 15'		3222 2972	
am folgenden Tage			
4° 00'		2882	7.2

Es sei noch eine Versuchsserie mitgeteilt, in der die Lösungen aller Verdünnungen nicht in dem Elektrolytgefäß selbst, sondern in kleinen, zugeschliffenen Wagegläschen vorbereitet und in passenden Zeiträumen nacheinander untersucht wurden. In der untenstehenden Tabelle sind für jede Verdünnung in der Spalte unter Widerstand immer drei Zahlen angegeben: die erste bezieht sich auf die Messung die nach einem Tag nach der Herstellung, die zweite — die nach drei Tagen, die dritte — die nach fünf Tagen ausgeführt worden ist.

TABELLE VI.
Temper. 20° C. Kapazität des Gefäßes 01273.

Verdünnung φ in cm ³ pro Mol. J ₂	Widerstand	$\Lambda = \kappa \varphi$
13.3 . 10 ³	2400 2258 2130	0.69
26.6 . 10 ³	2530 2372 2326	1.34
53.2 . 10 ³	2530 2408 2385	2.68
106.4 . 10 ³	2740 2521 2434	4.93
212.8 . 10 ³	3170 2882 2700	8.42
425.6 . 10 ³	3975 3720 3533	13.6
851 . 10 ³	6400 5817 5710	17.0

Jod in Toluollösung (eine alte etwa 10% Jodlösung erwies sich als nicht leitend.

Faßt man die mitgeteilten Ergebnisse zusammen, so darf man sicher behaupten, daß den beiden Halogenen eine beträchtliche, elektrische Leitfähigkeit in Nitrobenzollösung zukommt. Sie ist zeitlichen Veränderungen unterworfen, die noch aufgeklärt werden müssen. Es scheint mir jedoch unrichtig zu sein, dieselben in diesem Fall auf eine Substitution in Lösungsmittel legen zu wollen, denn dann sollte man eine stärkere Veränderlichkeit gerade in stärker konzentrierten Lösungen finden, während das umgekehrte der Fall ist. Auffallend ist das starke Anwachsen der Λ -Werte für

konzentrierte Lösungen, indem bis zu einer gewissen Konzentrationsgrenze der Widerstand von der Konzentration fast unabhängig erscheint.

Die Versuche werden fortgesetzt und unter präziseren Bedingungen auch auf das JBr ausgedehnt, und sind hier vorläufigerweise wegen ihres Zusammenhanges mit den kinetischen Eigentümlichkeiten der Bromierung in Nitrobenzollösung mitgeteilt worden.

Krakau, Zweites Chem. Lab. der Jagell. Univ.

42. M. W. ŁOZIŃSKI. Powstanie jezior dyluwialnych na niżu galicyjskim. (*Die diluviale Seenbildung im nordgalizischen Tieflande*). (*L'origine des cavités lacustres pleistocènes de la Basse-Galicie*). Mémoire présenté par M. J. Niedźwiedzki m. t.

An einigen Stellen des nordgalizischen Tieflandes, vornehmlich bei Belzec, in der Gegend von Szkło und Jaworów, bei Borowa Góra (Bzk. Cieszanów) und um Grodzisko (Bzk. Łańcut), gibt es Scharen zahlloser Bodendepressionen, von denen nur ein geringer Teil noch eine offene Wasserfläche zeigt, während die meisten bereits vertorft sind. Die morphologische Durchmusterung zeigt, daß eine Bodendepression entweder von einer Terrainkante scharf umgrenzt ist und sich dadurch von ihrer Umgebung abhebt, oder ihre Böschungen die unmittelbare Fortsetzung der welligen Oberfläche des Tieflandes darstellen. Das Vorhandensein oder Fehlen der Kante ist ein primäres, genetisches Merkmal, nach dem zwei folgende Typen von Bodendepressionen unterschieden werden können.

1. Bodenpressionen mit ausgesprochener Kante (mit Abschnittsprofil). Sie sind in der Regel sehr klein und genau trichterförmig mit rundlichem Umriß. Die Böschungen sind steil und von allen Seiten gleichmäßig geneigt. (Fig. 1).

2. Bodenpressionen ohne Abschnittsprofil unterscheiden sich von dem ersten Typus durch größere Dimensionen. Ihr Umriß kann sowohl rundlich wie auch elliptisch, sichelförmig oder ganz unregelmäßig sein. Die Böschungen sind weniger steil und in der Regel nicht gleichmäßig geneigt. (Fig. 2 und 3).

Der erste Typus entspricht den Sölen (Pfuhlen) des norddeutschen Flachlandes, der zweite ist den Grundmoränenseen von Wahn-

schaffe, ganz besonders aber den Beckenseen von Keilhack unterzuordnen. Beide Typen sind regellos nebeneinander an den Gehängen der Bodenwellen ¹⁾ zerstreut und kommen mitten in reinem Sande oder stark sandigem Geschiebelehm vor. Ihr massenhaftes Auftreten zeichnet diejenigen Gegenden des Tieflandes aus, wo die Oberfläche des nordischen Diluviums stärker kupiert ist. Die unzähligen, wassergefüllten oder vertorften Einsenkungen sind auch in anthropo-



Fig. 1. Ein Soll W von Belzec, rechts von der Straße nach Narol
(nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

geographischer Hinsicht nicht ohne Belang, indem sie — wie im baltischen Höhenrücken ²⁾ — die Zersplitterung der Ansiedlungen auf sog. Ausbaue zur Folge haben.

¹⁾ Sie fehlen dagegen auf dem breiten, versumpften Boden der Täler, woraus erhellt, daß die Tätigkeit der fluvioglazialen Gewässer, die doch an den Talsohlen am stärksten sein mußte, die Bildung von Einsenkungen ausschloß. Der kleine, mit stark H_2S -haltigem Wasser gefüllte See („Sina woda“) am Boden des breiten Tales bei Szkło ist ein Flußsee im Sinne von Geinitz (Die Seen, Moore und Flußläufe Mecklenburgs, S. 5).

²⁾ Keilhack, Der baltische Höhenrücken in Hinterpommern und Ostpreußen. Jahrb. kgl. Preuß. geol. Landesanstalt für 1889, S. 187.

Die unruhige Landschaft des Tieflandes entspricht einer Stillstandslage des im Rückzuge begriffenen Eisrandes und wurde hauptsächlich durch zahllose kleine Oszillationen des hin- und herpendelnden Eisrandes hervorgebracht, wogegen fluvioglaziale Agentien erst in zweiter Linie zur Geltung kamen. Die Bodendepressionen vom zweiten Typus (ohne Abschnittsprofil) entstanden gleichzeitig und in derselben Weise, wie die Oberflächengestaltung ihrer Umgebung. Soweit die letztere ein Werk der diluvialen Eisbedeckung

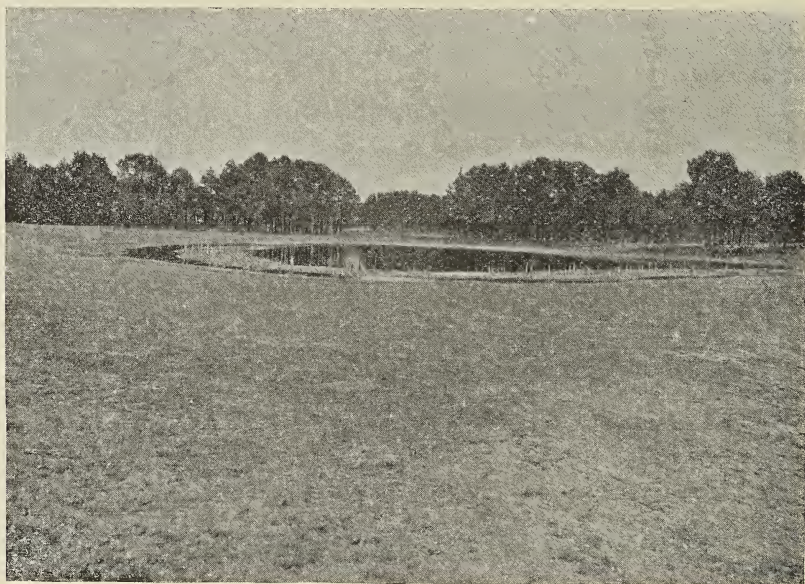


Fig. 2. Ein Weiher vom zweiten Typus, SEE von Borowa Góra bei Lubaczów (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

ist, muß auch die Entstehung der Einsenkungen vom zweiten Typus auf die ungleichmäßige, glaziale Akkumulation zurückgeführt werden, die eine unruhige, kurzwellige Oberfläche hinterließ.

Wo der Eisrand sich ohne längeren Stillstand zurückgezogen hat, treten die Einsenkungen vom zweiten Typus nur sporadisch auf (z. B. „Nowe Błoto“ bei Oleszyce). War dagegen der Eisrand einige Zeit stationär, so kam die Unebenheit der glazialen Aufschüttung viel schärfer zum Ausdruck und es bildeten sich Schwärme von Bodendepressionen. Die Weihergruppe um Grodzisko fällt mit dem Stillstande des Eisrandes zusammen, der die Entstehung des

breiten, fluvioglazialen Tales des außerkarpatischen Wisłoklaufes veranlaßte.

Für die Entstehung der Bodeneinsenkungen vom ersten Typus ist ihre Begrenzung durch eine deutliche Terrainkante maßgebend deren Vorhandensein darauf hindeutet, daß sie nicht streng gleichzeitig mit der Oberflächengestaltung, sondern etwas später gebildet wurden. Ihre ausgesprochene Karstform, die lebhaft an die trichterförmigen Erdfälle in den pokutischen Gipslagern erinnert, kann



Fig. 3. Der „Krumme See“, N von Steni bei Szkło
(nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

nur durch Vorgänge im Innern der diluvialen Gebilde erklärt werden. Unter solchen verdient das nachträgliche Abschmelzen von toten Eispartien und das darauffolgende Nachsinken der Glazialablagerungen an erster Stelle gewürdigt zu werden. Zu gunsten dieser Erklärungsweise mag angeführt werden, daß zahllose Einsenkungen gerade inmitten der jugendlichen Moränen der Gletscher Muir¹⁾ und Malaspina²⁾ in Alaska beobachtet wurden, wo totes Eis in

¹⁾ Wright, *The Ice Age in North America*. New York 1889, S. 53.

²⁾ Russell, *Second Expedition to Mount St. Elias*. 13. Annual Report Un. States Geol. Survey, 1891—92, S. 60.

bedeutender Ausdehnung bekannt ist. Das Ablösen von toten Eismassen konnte nur während eines Stillstandes des Eisrandes stattfinden und infolgedessen ist auch der erste Typus der Einsenkungen auf diejenigen Gegenden des Tieflandes beschränkt, wo der Eisrand einige Zeit stationär war. Die Entstehung durch das Abschmelzen toten Eises steht im besten Einklange mit der hypsometrischen Verteilung der Einsenkungen, die in stark überwiegender Mehrzahl nicht auf dem Scheitel, sondern an den Abhängen der Bodenwellen ge-



Fig. 4. Ein Weiher, größtenteils mit Schilf bewachsen, SEE von Jazów Stary bei Jaworów (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

schart sind. Denn über den Gehängen besaß die Eisdecke selbstverständlich eine größere Mächtigkeit und schmolz langsamer ab wodurch die beste Gelegenheit zur Bildung toter Eismassen gegeben war.

In manchen Fällen mögen Einsenkungen auch dadurch entstanden sein, daß das vorrückende Eis — wie im südlichen Schweden —, in älteren Gesteinen Becken ausräumte, in welche später die während des Eisrückzuges abgelagerten Diluvialbildungen nachsanken. Je nach der Mächtigkeit der glazialen Aufschüttung und der Größe der in ihrem Liegenden ausgeräumten Becken konnten dabei Ein-

senkungen ebensogut vom ersten, wie auch vom zweiten Typus geschaffen werden. Für die Möglichkeit, daß auf diese Weise Bodendepressionen sich bilden konnten, spricht der Umstand, daß viele von ihnen unweit vom östlichen oder vom westlichen Rande des Lemberg-Tomaszower Rückens geschart sind. Die beiden Ränder sind aber durch Dislokationslinien bestimmt, in deren Nachbarschaft eine stärkere Zerklüftung der Gesteine und daher auch eine be-



Fig. 5. Vertorfes Seebecken mit einer „Blänk“ in der Mitte, SE von Szkło, links von der Straße nach Janów (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

sondere Neigung zur Ausräumung von Becken durch den Eisschub voranzusetzen ist.

Zur jüngeren Diluvialzeit war die Oberfläche des nordgalizischen Tieflandes ein Schauplatz der Deflation. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die bodengestaltende Tätigkeit des Windes noch neue Bodendepressionen hervorzubringen vermochte, wenigstens aber dann und wann die schon damals bestehenden umgestaltete.

Die Bildung der Bodendepressionen im nordgalizischen Tieflande war kein einheitlicher, vielmehr aber ein komplizierter Vorgang, an dem sich wahrscheinlich alle im vorhergehenden gewürdigten Faktoren beteiligt haben. Am Ausgange der Diluvialzeit waren die

Bodendepressionen fertig und traten das postdiluviale Entwicklungsstadium an, welches bereits soweit vorgeschritten ist, daß die meisten von ihnen der Vertorfung anheimfielen und nur verhältnismäßig wenige noch von Weihern eingenommen werden. Ursprünglich aber war in allen Einsenkungen eine offene Wasserfläche vorhanden und zu jener Zeit blieb die Gegend von Szkło an Seen-



Fig. 6. Ehemaliges Seebecken, vollständig verwachsen in Kasznowyczy bei Szkło (nach einer phot. Aufn. d. Verf.).

reichtum gewiß nicht weit hinter der gegenwärtigen Landschaft in Mecklenburg zurück.

Da die Einsenkungen inmitten reinen Sandes oder stark sandiger und ebenfalls permeabler Diluvialablagerungen auftreten, die das atmosphärische Wasser schnell aufsaugen, hat ihre ursprüngliche Form durch die Abspülung keine merklichen Veränderungen erfahren. Dadurch ist die auffallende Frische der meisten Einsenkungen zu erklären. Die Hauptrolle fiel der Vegetation zu, welche, von den Ufern der Weiher gegen ihre Mitte zu vorrückend, aus den meisten Bodendepressionen das offene Wasser allmählich verdrängt oder auf eine kleine Blänk reduziert hat (Fig. 4—6). Die

postdiluviale Vertorfung einer jeden Einsenkung läßt drei Etappen erkennen und zwar:

1) See, 2) Flachmoor (eventuell noch mit einer Blänk in der Mitte), 3) Wiese.

In der heutigen Landschaft sind die genannten Hauptstadien in allen möglichen Übergängen vertreten. Nachdem die Vertorfung schon bis zur trockenen Wiese vorgeschritten ist, wie es zunächst in der Randzone einer versumpften Einsenkung der Fall ist, bemächtigt sich sofort der Ackerbau des fruchtbaren Bodens und durch den Pflug erhalten die letzten Reste ehemaliger Seen eckige Umrisse.

Mitunter konnte ein nur oberflächlich verwachsenes Wasserbecken durch Zuschüttung mit Flugsand in ein Wasserkissen im Sinne von Ochsenius¹⁾ verwandelt werden. Bei übermäßiger Belastung würde die Decke eines solchen Wasserkissens zusammenbrechen und könnte dadurch ein neues, sozusagen regeneriertes Wasserbecken entstehen. Nur auf diese Weise läßt sich die plötzliche Bildung von Wasserbecken erklären. In der Tat liegen Nachrichten über katastrophenartige Seenbildung infolge von Einstürzen²⁾ nur aus solchen Gegenden des nordgalizischen Tieflandes vor, wo der Flugsand heutzutage seine Beweglichkeit nicht eingebüßt hat.

Ein großer Teil der Weiher im nordgalizischen Tieflande sind Blindseen, die keinen sichtbaren Zufluß oder Abfluß besitzen. Neben geschlossenen Bodendepressionen sind aber ebensogut solche vorhanden, die durch einen Wasserfaden entwässert werden, dessen versumpftes Bett sich wie ein grünes Band windet. Mitunter kann eine kleine Wasserader auch einige Einsenkungen miteinander verbinden. In den Weihern tritt das Grundwasser zutage, das im obersten Teile des Diluviums aufgespeichert wird und auf impermeablen Diluvialablagerungen oder auf miozänen Tonen zusitzt. Mit den Schwankungen des Grundwasserniveaus verschiebt sich auch der Wasserspiegel der Weiher. Sie nehmen in niederschlagsreichen Jahresperioden an Umfang zu, um während längerer Dürre zusammenzuschumpfen oder sogar gänzlich auszutrocknen.

¹⁾ Zeitschr. f. prakt. Geol., 1899, S. 421.

²⁾ Atlas geologiczny Galicyi, Heft X, Teil 2, S. 124. Hilber, Geolog. Aufnahmen um Jarosław und Leżajsk. Verhandl. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1882, S. 246.

Lemberg, im Juni 1907.

43. M. S. KRZEMIENIEWSKI. *Badania fizyologiczne nad Azotobakter chroococcum Beij.* (*Physiologische Untersuchungen über Azotobacter chroococcum Beij.*). (*Études physiologiques sur l'Azotobacter chroococcum Beij.*). Mémoire présenté par M. E. Godlewski m. t.

In einer früheren, gemeinsam mit meiner Frau unternommenen Arbeit wurden die Resultate von einigen Versuchen mit Reinkulturen des Azotobakters mitgeteilt, welche beständig sehr geringe N-Gewinne zeigten. Infolgedessen entschloß ich mich, eine umfangreichere Untersuchung über das Verhalten des Azotobakters überhaupt vorzunehmen, um, wenn es gelingen sollte, die Bedingungen zu finden, unter welchen er seine Tätigkeit energischer entwickelt, die seine Entwicklung begleitenden, chemischen Vorgänge klarzustellen. Bevor ich aber eine ausführliche Zusammenstellung meiner diesbezüglichen Resultate gebe, möchte ich hier nur kurz die wichtigsten, die physiologische Natur des Gegenstandes betreffenden Ergebnisse anführen.

1. Das Maximum des N-Gewinnes erzielt man in mit frischer Erde geimpften Nährlösungen; die Analyse der Gase in Apparaten zeigt, daß die ermittelten N-Mengen in der Nährlösung wirklich aus der Luft stammen. Gleichzeitig bemerkt man neben CO_2 noch Wasserstoffausscheidung. Bei einem Versuche mit 100 ccm 2% Mannitnährlösung, welche mit 10 g Erde geimpft war, wurden binnen 38 Tagen 13.6 ccm des freien N gebunden. Die Gasanalyse zeigte in der Luft eine Abnahme des N um 12.1 ccm. Die Bakterien verbrauchten dabei 889 ccm O_2 und schieden neben 956 ccm CO_2 noch 120 ccm H aus.

2. In den Reinkulturen des Azotobakters bleiben die N-Gewinne ungeachtet des ansehnlichen Sauerstoffverbrauches sehr gering und es wird nur CO_2 ausgeatmet. So z. B. wurden in 100 ccm Mannitnährlösung binnen 51 Tagen beim Verbrauch von 945 ccm O_2 und beim Ausscheiden von 908 ccm CO_2 kaum 0.95 ccm N gebunden.

3. Bei der Impfung der Nährlösung mit Azotobakter und mit pasteurisierter Erde bekommt man in der Kultur ebenso aussehnliche N-Gewinne. Ebengleiche N-Bindung findet statt, wenn man mit Azotobakter ein wenig sterilisierte Erde in die Nährlösung bringt. Im ersteren Falle beobachtet man Wasserstoffausscheidung, im letzteren bleibt sie aus. In 150 ccm Mannitnährlösung hat Azotobakter bei Anwesenheit von pasteurisierter Erde binnen 25 Tagen

10 ccm N gebunden, dabei wurden 428 ccm O₂ verbraucht und 526 ccm CO₂ mit 8·26 ccm H ausgeschieden; mit sterilisierter Erde bei gleichen übrigen Bedingungen verbrauchte er 835 ccm O₂ und schied 718 ccm CO₂ aus. Der N-Gewinn betrug 6·5 ccm.

4. Die N-freie Nährlösung, geimpft mit der Rohkultur von Azotobakter aus der Kahmhaut, die auf einer Nährlösung mit frischer Erde gebildet wurde, zeigte auch eine deutliche Ansammlung von N, wenn auch in geringerem Grade als die Nährlösung, welche die Erde neben Azotobakter in reinem Zustande oder mit anderen Bakterien vermischt, noch enthält. Binnen 19 Tagen wurden in 100 ccm Mannitnährlösung, welche mit Rohkultur von Azotobakter geimpft war, 3·8 ccm N bei Verbrauch von 349 ccm O₂ und bei Ausscheidung von 366 ccm CO₂ und 4 ccm H gebunden.

Diese Ergebnisse zeigen die sehr große Bedeutung des Erdezusatzes für die Bindung des Stickstoffes durch Mikroorganismen und stehen ganz mit den Versuchen von Beijerinck im Einklang. Jedoch meine Versuche zeigen außerdem, daß auch die Reinkulturen von Azotobakter sehr erhebliche N-Mengen assimilieren können, jedoch nur dann, wenn man kleine Quantitäten von Erde der Nährlösung zusetzt, Beijerinck hat auf grund seiner Versuche die N-Bindungsfähigkeit des Azotobakters in Abrede gestellt. Und in der Tat zeigten seine Versuche mit Reinkulturen von Azotobakter keine nennenswerten N-Gewinne. Beijerinck gibt leider die Daten nur über vier solche Versuche an, von welchen nur ein einziger mit Erdezusatz ausgeführt wurde.

Meine weiteren Versuche zeigten, daß der wässrige Bodenauszug, welchen man im Autoklave bei 120° C bekommt, in keinem Falle die N-Bindungsfähigkeit des Azotobakters erhöht, daß aber die natürlichen Humusstoffe, sei es in Form von löslichen, oder gar in Form von unlöslichen Salzen wirklich denselben Einfluß wie Erdezusatz auf die Reinkultur von Azotobakter ausüben und zwar geradeso in Glukose wie auch in Mannitnährlösung.

Binnen 7 Tagen hat Azotobakter in 150 ccm Mannitnährlösung bei Zusatz von ein wenig humussaurem Kalium 8·8 ccm N-Assimilation. Binnen 10 Tagen in 100 ccm Glukosenährlösung betrug der N-Gewinn 7·8 ccm. Die N-Gewinne in Reinkulturen von Azotobakter sind bei konstanter Menge von humussauren Salzen von der Menge der Glukose in der Nährlösung abhängig und umgekehrt. Das ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Kolben mit 200 ccm Nährlösung, welche 4 g Glukose enthält. Versuchsdauer 10 Tage		Kolben mit 200 ccm Nährlösung, welche 3 ccm humussaures Natrium enthält. Versuchsdauer 13 Tage	
Menge des humussauen Kaliums	Stickstoff- Gewinn	Menge der Glukose	Stickstoff- Gewinn
0 ccm	1.4 mg	0 g	0.3 mg
"	1.9 "	"	0.2 "
1 ccm	4.0 "	0.5 g	5.3 "
"	3.9 "	"	4.6 "
5 ccm	10.9 "	1.0 g	6.9 "
"	10.1 "	"	8.2 "
10 ccm	12.3 "	2.0 g	13.1 "
"	13.4 "	"	12.6 "
		3.0 g	12.9 "
		"	14.9 "
		3.0 g (ohne Humus)	1.1 "
		" "	1.6 "

Diese Wirkung von humussauren Salzen ist mir bis jetzt nicht ganz klar.

Endlich möchte ich noch einige Beobachtungen über die Atmung des Azotobakters mitteilen:

1. Das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ ist mit wenigen Ausnahmen fast = 1. Wenn die Kulturflüssigkeit Glukose enthält, da wird dieses Verhältnis ein wenig > 1 , wenn aber Mannit verbraucht wird, dann ist $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} < 1$.

2. Azotobakter ist ein ausgesprochener Aërob und zeigt schon eine merkliche Herabsetzung der Atmungsintensität, bevor der Sauerstoffgehalt der Luft auf $\frac{1}{2}$ herabsinkt.

3. Seine intramolekulare Atmung verläuft so schwach, daß sogar mehrtägiges Verweilen in sauerstofffreier Luft nicht genügt, um durch weiter ausgeatmete CO_2 das Verhältnis $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ merklich zu erhöhen. Wenn man aus dem Apparate mit der Reinkultur des Azotobakters, welcher in vollster Entwicklung begriffen war (täg-

licher Verbrauch von Sauerstoff — 150 cem), die Luft auspumpte, dann betrug die ausgeschiedene CO_2 in folgenden 19 Tagen nach dem Auspumpen nur 11 cem.

4. In der Nährlösung mit der Reinkultur von Azotobakter wird keine Säure und kein Alkohol gebildet und sein gasförmiges Produkt besteht nur in Kohlensäure. Infolgedessen kann man mit vollster Sicherheit behaupten, daß die Resultate der Arbeit von J. Stoklasa über die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffes durch Azotobakter (Ber. d. deutsch. Bot. Ges. 1906) keinen Wert haben.

Durch Gefälligkeit des Herrn Professors Beijerinck, welcher auf die Bitte Herrn Prof. Godlewskis die Güte hatte, seine Azotobakter- und Radiobakter-Kulturen unserem Institute zu schicken, war ich in der Lage, die Identität des von uns gezüchteten Azotobakters mit den Original-Kulturen Beijerincks festzustellen. Die Versuche mit diesem Azotobakter zeigten auch erheblich größere N-Gewinne bei Anwesenheit von Humussubstanzen. Auch teilte Prof. Beijerinck, welchem wir unsere Kulturen geschickt hatten, in einem Briefe an Prof. Godlewski mit, daß ihm unsere Kulturen nach einer flüchtigen Durchmusterung mit den seinigen identisch zu sein scheinen. Für die so bereitwillige Zusendung seiner Kulturen unserem Institute sind wir Prof. Beijerinck zum großen Dank verpflichtet.

Aus dem Agrikulturchemischen Institute der Universität Krakau.

44. M. Z. THULLIE. *Zjawiska diamagnetyzmu a teoria elektronów. (Die Erscheinungen des Diamagnetismus und die Elektronentheorie). (Sur les phénomènes du diamagnétisme et la théorie des électrons).* Mémoire présenté par M. L. Natanson m. t.

Die magnetischen Eigenschaften der Körper, welche von Ampère und Weber durch die Theorie der Elementarströme erklärt wurden, boten noch unlängst für die Elektronentheorie ein schwer zu lösendes Problem dar. Unter Annahme einer Bewegung der Elektronen auf geschlossenen Bahnen um den Massenmittelpunkt eines Elektronensystems kamen W. Voigt und J. J. Thomson¹⁾

¹⁾ W. Voigt, Annalen der Physik, 1902, IV. 9, S. 115. J. J. Thomson, Phil. Mag. B. VI. 1903, S. 673.

zu der Einsicht, die magnetischen Erscheinungen seien ohne die Annahme eines während der fortschreitenden Bewegung wirkenden Widerstandes mit der Elektronentheorie nicht vereinbar. Das erste positive Ergebnis zu gunsten dieser Theorie erhielt P. Langevin²⁾, welcher bei Berücksichtigung der mit der Entstehung eines magnetischen Feldes verbundenen Induktion nach anderer Methode und in exakterer Weise als die erwähnten Gelehrten diese Erscheinungen zu erklären vermochte. Seiner Ansicht nach erfährt ein System von Elektronen, welche in geschlossenen Bahnen widerstandslos kreisen, bei der Entstehung des Magnetfeldes stets eine diamagnetische Erregung, ein dem wirkenden Felde entgegengerichtetes Moment; nur in gewissen Fällen, wenn es sich nämlich um ein System starr miteinander verbundener Elektronen von asymmetrischem Bau handelt, hat das Gesamtmoment, das sich nach der Relaxationszeit herstellt, eine mit dem äußeren Felde übereinstimmende Richtung, was einer paramagnetischen Polarisation entspricht.

Aus etwas abweichenden Prämissen zieht W. Voigt seine Folgerungen, er geht nämlich von der Annahme aus, daß die Bewegung der Elektronen unter Einfluß einer der Entfernung vom Massenmittelpunkt proportionellen Kraft vor sich geht, ferner von der wenig berechtigten Annahme, daß die Entstehungsdauer τ des Feldes im Vergleiche mit der Umlaufszeit des Elektrons verschwindend klein sei. Voigt bestimmt zuerst mittels der Maxwell'schen Feldgleichungen die Größe der während der Entstehung des Feldes wirkenden, veränderlichen Kraftvektoren, nämlich der elektrischen Kraft $X' Y' Z'$ und der magnetischen R' . Unter Annahme einer entsprechenden Polarisierung der elektromagnetischen Welle erhält er: $Y' = R' = \varphi \left(t - \frac{x}{\omega} \right)$, und nimmt hierin für Y' ein lineares Wachstum mit der Zeit an, was zur Folge hätte, daß eine konstante, elektrische Kraft nach der Herstellung des Feldes (für $t - \frac{x}{\omega} > \tau$, $Y' = R$) verbleiben müßte. Das aber bliebe — wie Voigt meint — ohne Einfluß auf die magnetische Erregung und ließe sich in jedem Falle durch eine Zusammensetzung von zwei aufeinanderfolgenden, in entgegengesetzten Richtungen fortschreitenden, elektromagneti-

²⁾ P. Langevin, Annales de chimie et de physique 1905, 8. Série 5. tome.

schen Wellen von der halben Intensität vermeiden. Voigt berechnet sodann die bei der Entstehung des Feldes stattfindende Veränderung der Bewegungsgröße des Elektrons, wobei er die Abhängigkeit der magnetischen Kraft von der Lage des Elektrons nicht in Betracht zieht; die so erhaltenen Endwerte der Geschwindigkeitskomponenten setzt er in den entsprechenden Ausdruck für das in die Richtung der Z -Achse fallende magnetische Moment ein, wobei er infolge der Annahme, die Zeit τ sei verschwindend klein im Vergleich mit der Umlaufszeit, den Einfluß der Feldentstehung auf die Veränderung der Koordinaten vernachlässigt und aus eben erwähnten Gründen, die schließlich übrig bleibende, elektrische Kraft unberücksichtigt läßt. Indem Voigt diese Ergebnisse für sämtliche im gegebenen Volumenelement betrachteten Elektronen erweitert und alle möglichen, jedem Elektron zufallenden Phasen berücksichtigt, erhält er für das schließliche, durchschnittliche Gesamtmoment den Wert Null.

Wegen des Widerspruchs zwischen den Resultaten jener Arbeiten wäre es interessant zu erforschen, welches Resultat die Einführung der oben erwähnten Modifikationen in die Betrachtungen von Voigt und Thomson ergeben würde, nämlich

- 1) die Annahme, daß die Zeit τ eine GröÙe derselben Ordnung sei wie die Elektronenumlaufszeit,
- 2) eine exaktere Durchführung der Rechnung.

Diese sollen den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden, wobei ich mich aber auf die von dem erstgenannten der beiden Gelehrten gewählte Behandlungsweise beschränke.

Um den Einfluß der Entstehung des Magnetfeldes auf den Verlauf der Erscheinung genau berücksichtigen zu können, ziehen wir der Reihe nach vier Stadien in Betracht:

- 1) die anfängliche Bewegung des Elektrons unter ausschließlicher Einwirkung der quasi elastischen Kräfte (wir lassen mit Voigt u. a. den Reibungswiderstand außer acht),
- 2) die Bewegung des Elektrons während der Entstehung des Magnetfeldes unter der Annahme einer Fortpflanzung der elektromagnetischen Welle in der Richtung der wachsenden X -Koordinaten,
- 3) die Superposition einer in entgegengesetzter Richtung fortschreitenden Welle, mit gleichgerichteter, magnetischer Kraft, aber entgegengesetzter, elektrischer Kraft; darum schließlich:

4) die Bewegung des Elektrons im konstanten, magnetischen Felde bei $\mathcal{R} = 2R = \text{constans}$ und $Y = 0$ (mit $\mathcal{R}$ bezeichnen wir die veränderliche, magnetische Kraft).

Was das erste Stadium anbetrifft, nehmen wir der Allgemeinheit halber eine elliptische Elektronenbewegung an; wenn wir die Z -Axe des rechtwinkligen (und zwar rechthändigen) Koordinatensystems in die Feldrichtung hineinlegen, dann reduziert sich die durch das Feld bewirkte Erregung ausschließlich auf die Projektionen jener Bahnen auf die durch den Massenmittelpunkt des betrachteten Elektronensystems gelegene XY Ebene.

Die Elektronenbewegung stellt sich dann in der folgenden, einfachsten Form dar:

$$\begin{aligned}x_0 &= a \cos(pt + \varepsilon) \\ y_0 &= b \sin(pt + \varepsilon'),\end{aligned}$$

daher genügen x_0 und y_0 den Differentialgleichungen:

$$(1) \quad \begin{aligned}m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx &= 0 \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} + ky &= 0\end{aligned} \quad \left(\text{also } p = \sqrt{\frac{k}{m}} \right).$$

Im zweiten Stadium wirken auf die Bewegung des Elektrons außer den elastischen Kräften noch veränderliche Vektoren der elektrischen und der magnetischen Kraft ein, beide abhängig von Ort und Zeit, verbunden miteinander durch die Maxwell'schen Gleichungen:

$$-\omega \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial R}{\partial t} \quad \text{und} \quad -\omega \frac{\partial R}{\partial x} = \frac{\partial Y}{\partial t}.$$

Beide Größen sind — wie daraus zu ersehen ist — Funktionen des Argumentes $\left(t - \frac{x}{\omega}\right)$ und zwar dieselben Funktionen, wenn man für einen der beiden Vektoren ein lineares Wachstum mit der Zeit annimmt. Dann ist $Y = \mathcal{R} = \frac{R}{\tau} \left(t - \frac{x}{\omega}\right)$, wobei beide Gleichungen Maxwells erfüllt sind.

Die Bewegungsgleichungen des Elektrons nehmen somit folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx &= \frac{Re\ t\ dy}{\omega\ \tau\ dt} - \frac{Re\ x\ dy}{\tau\ \omega^2\ dt} \\
 m \frac{d^2 y}{dt^2} + ky &= \frac{Re\ t}{\tau} \left(1 - \frac{1}{\omega} \frac{dx}{dt} \right) - \frac{Re\ x}{\omega\ \tau} \left(1 - \frac{1}{\omega} \frac{dx}{dt} \right).
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Diese Gleichungen lösen wir mittels der Methode der sukzessiven Annäherung (Beschränkung auf die erste Annäherung) d. h. indem wir in den Ausdrücken der rechten Seite der Gl. 2) die aus dem Vorhandensein des Feldes resultierenden Korrekturen vernachlässigen d. h.:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{dt} &= \frac{dx_0}{dt} = -a\ p\ \sin(pt + \varepsilon) \\
 \frac{dy}{dt} &= \frac{dy_0}{dt} = b\ p\ \cos(pt + \varepsilon').
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Bezeichnen wir die Koordinaten, welche den Gleichungen 1) genügen, mit dem Zeichen 0 und die dem Einfluß des Feldes entstammenden Korrektionsglieder mit dem Zeichen 1, so haben wir im ganzen:

$$\begin{aligned}
 x_0 + x_1 &= x \\
 y_0 + y_1 &= y
 \end{aligned}$$

Somit gestalten sich die Gleichungen wie folgt:

$$\begin{aligned}
 m \frac{d^2 x_1}{dt^2} + kx_1 &= \frac{b\ Re\ pt}{\omega\ \tau} \cos(pt + \varepsilon') - \\
 &\quad - \frac{Re\ a\ b\ p}{\omega^2\ \tau} \cos(pt + \varepsilon) \cos(pt + \varepsilon') \\
 m \frac{d^2 y_1}{dt^2} + ky_1 &= \frac{Re\ t}{\tau} + \frac{a\ Re\ p\ t}{\omega\ \tau} \sin(pt + \varepsilon) + \\
 &\quad + \frac{a\ Re}{\omega\ \tau} \left[-\frac{ap}{\omega} \sin(pt + \varepsilon) \cos(pt + \varepsilon) - \cos(pt + \varepsilon) \right]
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= 0 & y_1 &= 0 \\
 \frac{dx_1}{dt} &= 0 & \frac{dy_1}{dt} &= 0
 \end{aligned}$$

bei Beginn der Entstehung des Feldes.

Eine regelmäßige Auflösung obiger Gleichungen bietet bedeutende Schwierigkeiten dar, deshalb werden wir uns einer Hilfsfunktion bedienen, welche die Differentialgleichung erfüllt:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + Mz = 0, \text{ wobei } M = \frac{k}{m}, \text{ also } z = c \cos(pt + \gamma).$$

Führen wir die Differentialgleichung für x in die Form: $\frac{d^2 x}{dt^2} + Mx = f(t)$ über, multiplizieren wir obige Gleichung mit x und subtrahieren von der letzteren, die wir mit z multipliziert haben, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} z \frac{d^2 x}{dt^2} - x \frac{d^2 z}{dt^2} &= z f(t), \text{ also} \\ z \frac{dx}{dt} - x \frac{dz}{dt} &= \int z f(t) dt + P \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{x}{z} \right) &= \frac{1}{z^2} \left[P + \int z f(t) dt \right] \\ (5) \quad x &= z \left\{ N + \int \frac{dt}{z^2} \left[P + \int z f(t) dt \right] \right\} \end{aligned}$$

Wird pt mit φ bezeichnet, so resultiert für $f(t)$:

$$\begin{aligned} f(t) &= f_1(t) - f_2(t), \quad \text{wo } f_1(t) = \frac{Re \, t}{m \omega \tau} \cos(pt + \varepsilon') \\ f_2(t) &= \frac{Re \, a \, b \, p}{m \omega^2 \tau} \cos(pt + \varepsilon) \cos(pt + \varepsilon'). \end{aligned}$$

Die Integration des ersten Theiles des Integrals (5) ergibt:

$$\begin{aligned} x^1 &= \frac{b \, II}{2 p^2 \tau} \left\{ \cos \varepsilon' \left[\left(\varphi^2 - \frac{1}{2} \right) \sin \varphi + \varphi \cos \varphi \right] - \right. \\ &\quad \left. - \sin \varepsilon' \cdot \varphi \left[\sin \varphi - \varphi \cos \varphi \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$\text{wo zur Abkürzung gesetzt wurde: } II = \frac{Re}{2 m \omega}.$$

Vom zweiten Teile tritt hinzu:

$$\begin{aligned} x^1 &= - \frac{D}{3 p^2} \left[\cos \varepsilon \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 \varphi) + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi \cos \varphi + \right. \\ &\quad \left. + \sin \varepsilon \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 \varphi) \right] \end{aligned}$$

$$D = \frac{Re \, a \, b \, p}{m \omega^2 \tau}$$

Wenn wir die oben angegebenen Anfangsbedingungen in Betracht ziehen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 c N &= \frac{D}{3p^2} \left[\cos(\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon \sin \varepsilon' \right] \\
 \frac{P}{cp} &= -\frac{b \Pi}{4p^2 \tau} \cos \varepsilon' + \frac{D}{3p^3} \sin(\varepsilon + \varepsilon'), \text{ also:} \\
 x_1 &= \frac{b \Pi}{2p^2 \tau} \left\{ \cos \varepsilon' \left[(\varphi^2 - 1) \sin \varphi + \varphi \cos \varphi \right] - \right. \\
 &\quad \left. - \sin \varepsilon' \varphi (\sin \varphi - \varphi \cos \varphi) \right\} \\
 &+ \frac{D}{3p^2} \left\{ \left[\cos(\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' \right] \cos \varphi + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi - \right. \\
 &\quad \left. - \cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 \varphi) - \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi \cos \varphi - \right. \\
 &\quad \left. - \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 \varphi) \right\}.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Nun setzen wir $f(t)$ durch die entsprechende Funktion $g(t)$ und finden in analoger Weise und bei Berücksichtigung derselben Anfangsbedingungen: (indem wir $\frac{a Re}{4k\tau\omega} = A$, $\frac{Re}{pk\tau} = B$ setzen)

$$\begin{aligned}
 y_1 &= B(\varphi - \sin \varphi) + A[\cos \varepsilon \cdot \varphi (\sin \varphi - \varphi \cos \varphi) + \\
 &\quad + \sin \varepsilon (\varphi^2 \sin \varphi - \sin \varphi + \varphi \cos \varphi)] \\
 &- \frac{a^2 Re}{m p^2 \omega \tau} \left[-\cos 2\varepsilon \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{3} + \frac{\sin 2\varepsilon}{3} \left(\frac{1}{2} - \cos^2 \varphi \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\sin 2\varepsilon \cdot \cos \varphi}{6} + \frac{\cos 2\varepsilon \cdot \sin \varphi}{3} \right] \\
 &- \frac{a^2 Re}{2m p^2 \omega \tau} \left[\varphi \sin(\varphi + \varepsilon) - \sin \varepsilon \cdot \sin \varphi \right].
 \end{aligned} \tag{7}$$

Wenden wir uns jetzt dem dritten Stadium zu. Nachdem der Vektor $\mathcal{R}$ in der Zeit τ den Wert R erhalten, wächst er weiter bis zum Werte $2R$ nach einer linearen Funktion: $\mathcal{R} = R + \frac{R}{\tau} \left(t + \frac{x}{\omega} \right) =$
 $= R \left(1 + \frac{t}{\tau} \right) + \frac{R x}{\tau \omega}$, der elektrische Vektor dagegen nimmt während der Zeit von τ bis 2τ ab, bis er endlich für 2τ den Wert $= 0$ annimmt, nämlich:

$$Y = R - \frac{R}{\tau} \left(t + \frac{x}{\omega} \right) = R \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) - \frac{\mathcal{R} x}{\tau \omega}.$$

Dem entsprechen die Bewegungsgleichungen (nach Änderung des Zeichens $+ Y$ in $- Y$):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{m} x &= \frac{Re \, b \, p}{m \, \omega} \left(1 + \frac{t}{\tau} \right) \cos (\varphi + \varepsilon') + \\ &\quad + \frac{Re \, a \, b \, p}{m \, \tau \, \omega^2} \cos (\varphi + \varepsilon) \cos (\varphi + \varepsilon') \\ (8) \quad \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{k}{m} y &= \frac{Re}{m \, \omega} \left[-\omega + a \, p \sin (\varphi + \varepsilon) \right] + \\ &\quad + \frac{Re \, \varphi}{m \, p \, \tau \, \omega} (a \, p \sin (\varphi + \varepsilon) + \omega) \\ &\quad + \frac{Re \, a^2 \, p}{m \, \omega^2 \, \tau} \sin (\varphi + \varepsilon) \cos (\varphi + \varepsilon) + \frac{a \, Re}{m \, \omega \, \tau} \cos (p t + \varepsilon) \end{aligned}$$

Nach Durchführung der Integration der ersten Gleichung (in derselben Weise wie bei der Gleichung (2)), erhalten wir:

$$\begin{aligned} x_2 = c \, N \cos \varphi + \frac{P}{c \, p} \sin \varphi + \frac{b \, p \, Re}{2 \, k \, \omega} \cos \varepsilon' \left[\varphi \sin \varphi + \right. \\ \left. + \frac{1}{2 \, p \tau} \left(\varphi^2 \sin \varphi + \varphi \cos \varphi - \frac{\sin \varphi}{2} \right) \right] \\ - \frac{b \, Re}{2 \, m \, p \, \omega} \sin \varepsilon' \left[-\varphi \cos \varphi + \frac{\sin \varphi}{2} + \frac{1}{2 \, p \tau} \left(\varphi \sin \varphi - \varphi^2 \cos \varphi \right) \right] \\ + \frac{D}{3 \, p^2} \left[\cos \varepsilon \cos \varepsilon' (l + \sin^2 \varphi) + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin \varphi \cos \varphi + \right. \\ \left. + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 \varphi) \right]. \end{aligned}$$

Die Konstanten N und P werden nach den folgenden Anfangsbedingungen bestimmt:

$\varphi = p \tau$; $x_2 = 0$; $\frac{dx_2}{d\varphi} = 0$; daraus finden wir:

$$\frac{P}{c \, p} = \frac{G + I}{p}, \quad c \, N = \frac{H + A}{p}. \quad \text{Hier ist:}$$

$$G = -(L_1 + L_2) \, p \sin p \tau - (M_1 + M_2) \cos p \tau$$

$$H = -(L_1 + L_2) \, p \cos p \tau + (M_1 + M_2) \sin p \tau$$

$$L_1 = \frac{b \, II}{p} \left[p \tau \sin p \tau + \frac{1}{2 \, p \tau} \left(p^2 \tau^2 \sin p \tau + p \tau \cos p \tau - \frac{\sin p \tau}{2} \right) \right] \cos \varepsilon'$$

$$L_2 = \frac{b \, III}{p} \left[p \tau \cos p \tau - \frac{\sin p \tau}{2} - \frac{1}{2 \, p \tau} \left(p \tau \sin p \tau - p^2 \tau^2 \cos p \tau \right) \right] \sin \varepsilon'$$

$$\begin{aligned}
M_1 &= bH \left[\sin p\tau + p\tau \cos p\tau + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2p\tau} \left(p\tau \sin p\tau + p^2\tau^2 \cos p\tau + \frac{\cos p\tau}{2} \right) \right] \cos \varepsilon' \\
M_2 &= bH \left[\frac{\cos p\tau}{2} - p\tau \sin p\tau - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2p\tau} \left(\sin p\tau - p\tau \cos p\tau + p^2\tau^2 \sin p\tau \right) \right] \sin \varepsilon' \\
I &= -\frac{D}{3p} \sin p\tau \left[\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p\tau) + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau \cos p\tau + \right. \\
&\quad \left. + \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p\tau) \right] - \frac{D}{3p} \sin(2p\tau + \varepsilon + \varepsilon') \cos p\tau \\
\Lambda &= -\frac{D}{3p} \cos p\tau \left[\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p\tau) + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau \cos p\tau + \right. \\
&\quad \left. + \sin \varepsilon \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p\tau) \right] + \frac{D}{3p} \sin(2p\tau + \varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau.
\end{aligned}$$

In derselben Weise finden wir den Wert für y_2

$$\begin{aligned}
y_2 &= (H' + \Lambda') \cos \varphi + (G' + I') \sin \varphi + \\
&\quad + \frac{Re}{k\omega} \left[-\omega - \frac{ap \cos \varepsilon}{4} (2\varphi \cos \varphi - \sin \varphi) + \frac{ap \sin \varepsilon}{2} \varphi \sin \varphi \right] + \\
&\quad + \frac{Re}{p\tau k\omega} \left[\frac{ap \cos \varepsilon}{4} (\varphi \sin \varphi - \varphi^2 \cos \varphi) + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (\varphi^2 \sin \varphi + \right. \\
&\quad \left. + \varphi \cos \varphi - \frac{\sin \varphi}{2}) + \varphi \omega \right] - \frac{a^2 Re}{6mp\omega^2\tau} \sin 2(\varphi + \varepsilon) + \\
&\quad + \frac{a Re}{2mp^2\omega\tau} \varphi \sin(\varphi + \varepsilon),
\end{aligned}$$

wobei:

$$\begin{aligned}
G' &= -(U_1 + U_2) \sin p\tau - (W_1 + W_2) \cos p\tau \\
H' &= -(U_1 + U_2) \cos p\tau + (W_1 + W_2) \sin p\tau,
\end{aligned}$$

hier ist:

$$\begin{aligned}
U_1 &= \frac{Re}{k\omega} \left[-\frac{ap \cos \varepsilon}{2} (2p\tau \cos p\tau - \sin p\tau) + \frac{ap \sin \varepsilon}{2} p\tau \cdot \sin p\tau \right] \\
U_2 &= \frac{Re}{p\tau k\omega} \left[\frac{ap \cos \varepsilon}{4} (p\tau \sin p\tau - p^2\tau^2 \cos p\tau) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (p^2\tau^2 \sin p\tau + p\tau \cos p\tau - \frac{\sin p\tau}{2}) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_1 &= \frac{Re}{k \omega} \left[-\frac{ap \cos \varepsilon}{2} (\cos p\tau - 2 p\tau \sin p\tau) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (\sin p\tau + p\tau \cos p\tau) \right] \\
W_2 &= \frac{Re}{p\tau k \omega} \left[\frac{ap \cos \varepsilon}{4} (-p\tau \cos p\tau + \sin p\tau + p^2 \tau^2 \sin p\tau) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{ap \sin \varepsilon}{4} (p\tau \sin p\tau + p^2 \tau^2 \cos p\tau + \frac{\cos p\tau}{2}) \right] \\
I' &= \frac{a^2 Re}{6 mp \omega^2 \tau} \left[\sin 2(p\tau + \varepsilon) \sin p\tau + 2 \cos p\tau \cos 2(p\tau + \varepsilon) \right] - \\
&\quad - \frac{a Re}{2 mp^2 \omega \tau} \left[p\tau \cos \varepsilon + \cos p\tau \sin (p\tau + \varepsilon) \right] \\
A' &= \frac{a^2 Re}{6 mp \omega^2 \tau} \left[\sin 2(p\tau + \varepsilon) \cos p\tau - 2 \cos 2(p\tau + \varepsilon) \sin p\tau \right] - \\
&\quad - \frac{a Re}{2 mp^2 \omega \tau} \left[p\tau \sin \varepsilon - \sin p\tau \sin (p\tau + \varepsilon) \right].
\end{aligned}$$

Endlich beschäftigen wir uns mit der Betrachtung der Elektronenbewegung im vierten Stadium, d. h. bei der konstanten Feldintensität für $\mathcal{R} = 2 R = \text{constans}$ $Y = 0$. Dann verschwinden alle elektrischen Kräfte, und wir erhalten für die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned}
(9) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + k x &= \frac{2 Re}{\omega} \frac{dy}{dt} \\
m \frac{d^2 y}{dt^2} + k y &= -\frac{2 Re}{\omega} \frac{dx}{dt}
\end{aligned}$$

mit den Auflösungen

$$\begin{aligned}
(10) \quad x &= a_1 \cos(p_1 t + \alpha_1) + a_2 \cos(p_2 t + \alpha_2) \\
y &= a_1 \sin(p_1 t + \alpha_1) - a_2 \sin(p_2 t + \alpha_2).
\end{aligned}$$

In diesen Ausdrücken für x und y bedeuten $a_1 a_2 \alpha_1 \alpha_2 p p_1 p_2$ konstante Größen, deren Werte sich aus der Gestalt der Gleichungen und den Anfangsbedingungen herleiten lassen. Es ist leicht festzustellen, daß

$$\begin{aligned}
p_1 &= \sqrt{p^2 + II'^2} - II' = p - II' \\
p_2 &= \sqrt{p^2 + II'^2} + II' = p + II' \quad II' = \frac{Re}{m \omega},
\end{aligned}$$

wenn man (ähnlich wie Voigt) die den Faktor R in höheren Potenzen enthaltenden Glieder als unendlich klein betrachtet. Die Kon-

stanten $a_1 a_2 \alpha_1 \alpha_2$ kann man aus folgenden Anfangsbedingungen herleiten:

$$\begin{aligned} x_{t=2\tau} &= (x_0 + x_1 + x_2)_{t=2\tau} = K \\ y_{t=2\tau} &= (y_0 + y_1 + y_2)_{t=2\tau} = L \\ \frac{dx}{dt}_{t=2\tau} &= \left(\frac{dx_0}{dt} + \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \right)_{t=2\tau} = M \\ \frac{dy}{dt}_{t=2\tau} &= \left(\frac{dy_0}{dt} + \frac{dy_1}{dt} + \frac{dy_2}{dt} \right)_{t=2\tau} = N. \end{aligned}$$

Indem wir dies mit den Auflösungen (10) vergleichen, können wir diese Bedingungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{aligned} a_1 \cos \beta_1 + \cos \beta_2 &= K \\ a_1 \sin \beta_1 - \sin \beta_2 &= L \\ -a_1 p_1 \sin \beta_1 - a_2 p_2 \sin \beta_2 &= M \\ a_1 p_1 \cos \beta_1 - a_2 p_2 \cos \beta_2 &= N. \end{aligned} \tag{11}$$

Aus diesen Gleichungen können wir $a_1 a_2 \beta_1$ und β_2 ableiten, es handelt sich jedoch hauptsächlich um die beiden ersten Konstanten:

Wenn wir die eine von ihnen eliminieren und die Relationen: $p_1 = p - II'$ $p_2 = p + II'$ in Betracht ziehen, erhalten wir nachstehendes System von Gleichungen:

$$\begin{aligned} 2 p a_1 \sin \beta_1 &= L p_2 - M \\ 2 p a_1 \cos \beta_1 &= K p_2 + N \\ 2 p a_2 \cos \beta_2 &= K p_1 - N \\ -2 p a_2 \sin \beta_2 &= L p_1 + M \\ \operatorname{tg} \beta_1 &= \frac{L p_2 - M}{K p_2 + N} \quad \operatorname{tg} \beta_2 = \frac{L p_1 + M}{N - K p_1} \\ a_1 &= \frac{\sqrt{L^2 p_1^2 - 2 L M p_2 + M^2 + K^2 p_1^2 + 2 K N p_2 + N^2}}{2 p} \\ a_2 &= \frac{\sqrt{L^2 p_1^2 + 2 L M p_1 + M^2 + K^2 p_1^2 - 2 K N p_1 + N^2}}{2 p} \end{aligned}$$

Das resultierende Gesamtmoment stellt sich in der Gestalt dar:

$M_R = \frac{e}{2} (p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2)^{1)}$; dabei bezeichnet der Strich symbolisch den Mittelwert dieses Ausdruckes für verschiedene Elektronen (für alle möglichen Werte von ε)

¹⁾ Voigt a. a. O. Gl. (10) und (30).

$$p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2 = \frac{L^2 p_1 p_2 (p_2 - p_1) - 4 L M p_1 p_2 (M^2 + N^2) (p_2 - p_1) + K p_1 p_2 (p_2 - p_1) + 4 K N p_1 p_2}{4 p^2}$$

Indem wir p_1 und p_2 durch p und II' ausdrücken und höhere Potenzen von II' vernachlässigen, resultiert:

$$(12) \quad p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2 = \frac{II'}{2} \left(L^2 + K^2 - \frac{M^2 + N^2}{p^2} \right) + K N - L M.$$

Nachdem wir somit den allgemeinen Ausdruck für das Moment abgeleitet haben, gehen wir zur speziellen Berechnung im gegebenen Falle über. Um die Rechnung zu erleichtern, trennen wir jede Größe in zwei Glieder nach demselben Prinzip, wie bei der Integration der Integrale (5), folglich:

$$\begin{aligned} K &= K' + K'' & M &= M' + M'' \\ L &= L' + L'' & N &= N' + N'' \quad \text{so} \\ K' &= a \cos(2 p \tau + \varepsilon) + \frac{b II}{p} \left\{ \cos \varepsilon' \left[\frac{9}{2} p \tau \sin p \tau - \frac{3}{4} \frac{\sin 2 p \tau}{p \tau} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{5}{2} \cos 2 p \tau - 1 \right] + \sin \varepsilon' \left(\frac{9 p \tau \cos 2 p \tau}{2} - \frac{5}{2} \sin 2 p \tau - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\cos 2 p \tau}{4 p \tau} + \frac{1}{4 p \tau} \right) \right\} \\ L' &= b \sin(2 p \tau + \varepsilon') + B(2 p \tau - \sin 2 p \tau) + \\ &\quad + \frac{b II}{p} \left\{ \cos \varepsilon \left(\frac{5}{2} \sin 2 p \tau - \frac{9}{2} p \tau \cos 2 p \tau + \frac{\cos 2 p \tau}{4 p \tau} - \frac{1}{4 p \tau} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sin \varepsilon \left(\frac{9}{2} p \tau \sin 2 p \tau + \frac{5}{2} \cos 2 p \tau - \frac{3}{4} \frac{\sin 2 p \tau}{p \tau} - 1 \right) \right\} + \frac{R e}{k} \\ M' &= -a p \sin(2 p \tau + \varepsilon) + b II \left\{ \cos \varepsilon' \left(\frac{5}{2} \sin 2 p \tau + \frac{9}{2} \cos 2 p \tau + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\cos 2 p \tau}{4 p \tau} - \frac{1}{4 p \tau} \right) + \sin \varepsilon' \left(\frac{5}{2} \cos 2 p \tau - \frac{9}{2} p \tau \sin 2 p \tau - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{3}{4} \frac{\sin 2 p \tau}{p \tau} - 1 \right) \right\} \\ N' &= b p \cos(2 p \tau + \varepsilon') + B p (1 - \cos 2 p \tau) + \frac{R e}{\tau k} + \\ &\quad + a II \left\{ \cos \varepsilon \left[\frac{9}{2} p \tau \sin 2 p \tau - \frac{5}{2} \cos 2 p \tau + \frac{3}{4} \frac{\sin 2 p \tau}{p \tau} + 1 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sin \varepsilon \left[\frac{5}{2} \sin 2 p \tau + \frac{9}{2} p \tau \cos 2 p \tau + \frac{\cos 2 p \tau}{4 p \tau} - \frac{1}{4 p \tau} \right] \right\} \end{aligned}$$

(Die Werte K'' L'' u. s. w. werden wir später finden).

Stellen wir K' L' M' und N' der Übersichtlichkeit wegen in der Form dar:

$$K' = a \cos (2 p \tau + \varepsilon) + \frac{b \Pi}{p} \cos \varepsilon' . k_1 + \frac{b \Pi}{p} \sin \varepsilon' . k_2$$

$$L' = b \sin (2 p \tau + \varepsilon') + \frac{a \Pi}{p} \cos \varepsilon . l_1 + \frac{a \Pi}{p} \sin \varepsilon . l_2 +$$

$$+ B (2 p \tau - \sin 2 p \tau) - \frac{Re}{k}$$

$$\frac{M'}{p} = - a \sin (2 p \tau + \varepsilon) + \frac{b \Pi}{p} \cos \varepsilon' . m_1 + \frac{b \Pi}{p} \sin \varepsilon' . m_2$$

$$\frac{N'}{p} = b \cos (2 p \tau + \varepsilon') - B \cos 2 p \tau + \frac{a \Pi}{p} \cos \varepsilon . n_1 + \frac{a \Pi}{p} \sin \varepsilon . n_2 ;$$

dabei ist ersichtlich:

$$\begin{aligned} k_1 &= l_2 & m_1 &= n_2 & n_2 - l_1 &= 9 p \tau \cos 2 p \tau \\ k_2 &= - l_1 & m_2 &= - n_2 & k_2 - m_1 &= 9 p \tau \sin 2 p \tau. \end{aligned}$$

Bei der Momentberechnung nach der Gleichung (12) ist leicht vor auszusehen, daß in dem in der Parenthese stehenden, dem ersten Teile der rechten Seite angehörenden Ausdruck alle Glieder mit Ausnahme von $a^2 \cos^2 (2 p \tau + \varepsilon)$, $b^2 \sin^2 (2 p \tau + \varepsilon')$, $a^2 \sin^2 (2 p \tau + \varepsilon)$ und $b^2 \cos^2 (2 p \tau + \varepsilon')$ mit dem Faktor Π in der ersten oder zweiten Potenz behaftet sein werden. Da sich jedoch nach der Multiplikation mit $\frac{\Pi}{2}$ der Exponent um eins vergrößert, können wir alle diese Glieder weglassen, wodurch vom ersten Teile nur die Summe folgender Ausdrücke bleibt: (es handelt sich hier nur um K' u. s. w.)

$$\begin{aligned} &a^2 \cos^2 (2 p \tau + \varepsilon) + b^2 \sin^2 (2 p \tau + \varepsilon') - a^2 \sin^2 (2 p \tau + \varepsilon) - \\ &- b^2 \cos^2 (2 p \tau + \varepsilon') = a^2 \cos^2 (2 p \tau + \varepsilon) - b^2 \cos^2 (2 p \tau + \varepsilon'). \end{aligned} \quad (13)$$

Nun ist noch der zweite Teil der Gleichung (12) nämlich $K' N' - L' N'$ zu berechnen.

Bei der Summierung spezieller, verschiedene ε enthaltender Ausdrücke werden alle Glieder, in denen die Funktionen $\cos (2 p \tau + \varepsilon)$, $\cos \varepsilon$, $\sin \varepsilon$, $\sin (2 p \tau + \varepsilon) \sin 2 \varepsilon$ und ε' in der ersten Potenz vorkommen, wegfallen — es bleiben daher nur deren zweite Potenzen

übrig. Darauf gestützt finden wir $\sum \frac{K' N'}{p}$ und $\sum \frac{L' M'}{p}$ und dann

$$\sum \frac{K' N' - K' M'}{p}$$

$$\sum \frac{K' N'}{p} = ab \cos(2p\tau + \varepsilon) \cos(2p\tau + \varepsilon') + \frac{b^2 II}{p} (\cos 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon' k_1 - \sin 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon' k_2) + \frac{a^2 II}{p} (\cos 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon n_1 - \sin 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon n_2)$$

$$\sum \frac{L' M'}{p} = -ab \sin(2p\tau + \varepsilon) \sin(2p\tau + \varepsilon') + \frac{b^2 II}{p} \left[\sin 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon' m_1 + \cos 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon' m_2 \right] - \frac{a^2 II}{p} \left[\sin 2p\tau \Sigma \cos^2 \varepsilon l_1 + \cos 2p\tau \Sigma \sin^2 \varepsilon l_2 \right]$$

$$\sum \frac{K' N' - L' M'}{p} = ab \cos(\varepsilon - \varepsilon') + \frac{b^2 II}{p} \left[\Sigma \cos^2 \varepsilon' (\cos 2p\tau \cdot k_1 - \sin 2p\tau \cdot m_1) - \Sigma \sin^2 \varepsilon' (\sin 2p\tau \cdot k_2 + \cos 2p\tau \cdot m_2) \right] + \frac{a^2 II}{p} \left[-\Sigma \cos^2 \varepsilon (\sin 2p\tau \cdot k_2 + \cos 2p\tau \cdot m_2) + \Sigma \sin^2 \varepsilon (\cos 2p\tau \cdot k_1 - \sin 2p\tau \cdot m_1) \right].$$

Die Werte der Ausdrücke $\cos 2p\tau \cdot k_1 - \sin 2p\tau \cdot m_1$ und $\sin 2p\tau \cdot k_2 + \cos 2p\tau \cdot m_2$ sind, wie man sich leicht überzeugen kann, einander gleich $= \varrho$, wobei

$$\varrho = \frac{5}{2} \cos 4p\tau - \frac{\sin 4p\tau}{2p\tau} - \cos 2p\tau + \frac{\sin 2p\tau}{4p\tau},$$

folglich ist

$$\sum \frac{K' N' - L' M'}{p} = ab \cos(\varepsilon - \varepsilon') + \frac{\varrho II}{p} \left[b^2 \Sigma \cos 2\varepsilon' - a^2 \Sigma \cos 2\varepsilon \right],$$

das letzte Glied kann jedoch $= 0$ gesetzt werden, und zwar aus zwei Gründen: erstens ist nach obiger Beweisführung $\Sigma \cos 2\varepsilon = 0$, zweitens haben wir für verschwindend kleine τ :

$$\varrho = \frac{5}{2} - 2 - 1 + \frac{1}{2} = 0,$$

wir bemerken jedoch, daß bisher nirgends eine Bestimmung betreffs der Größe der Zeit τ gemacht wurde; im allgemeinen aber soll diese Zeit als unendlich klein von derselben Größenordnung, wie die Umlaufsdauer des Elektrons angenommen werden.

Beschränken wir uns also auf das erste Argument, so resultiert schließlich:

$$\Sigma (K' N' - L' M') = \frac{2}{e} M_0 = a b p \cos (\varepsilon - \varepsilon') .$$

Nun verbleibt noch die Berechnung des zweiten Teils der Gleichung (12), welcher $K'' L'' M'' N''$ und Produkte beider Größen enthält. Es ist leicht zu sehen, daß

$$\Sigma (K N - L M) + \frac{II}{2} \left(L^2 + K^2 - \frac{M^2 + N^2}{p^2} \right) = \Sigma (K' N' - L' M') + \\ + N' K'' + K' N'' - M' L'' - L' M'' + \Sigma \frac{II}{2} \left(L'^2 + K'^2 - \frac{M'^2 + N'^2}{p^2} \right),$$

denn es ist schon im vorhinein ersichtlich, daß alle $K'' L''$ u. s. w. den Faktor II besitzen werden. Es ist also noch der Gesamtausdruck: $N' K'' + K' N'' - M' L'' - L' M''$ (14) herzuleiten, vor allem also die Werte von $K'' L'' M'' N''$. Es sind:

$$K'' = \frac{D}{3p^2} \left\{ [\cos (\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon . \sin \varepsilon'] \cos 2 p \tau + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin 2 p \tau - \right. \\ \left. - \sin p \tau . \sin (2 p \tau + \varepsilon + \varepsilon') - \cos p \tau [\cos \varepsilon . \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p \tau) + \right. \\ \left. + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin p \tau \cos p \tau + \sin \varepsilon . \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p \tau)] \right\}$$

$$L'' = \frac{a^2 II}{3p \omega \tau} \left[\sin 2 (p \tau + \varepsilon) \cos p \tau + 2 \cos 2 (p \tau + \varepsilon) \sin p \tau - \right. \\ \left. - \sin 2 \varepsilon . \cos 2 p \tau - 2 \cos 2 \varepsilon . \sin 2 p \tau \right] + \\ + \frac{a II}{p^2 \tau} \left[- p \tau \sin (2 p \tau + \varepsilon) - \sin (p \tau + \varepsilon) \sin p \tau + \sin \varepsilon . \sin 2 p \tau \right]$$

$$M'' = \frac{D}{3p} \left\{ \sin (\varepsilon + \varepsilon') \cos 2 p \tau - [\cos (\varepsilon - \varepsilon') + \sin \varepsilon . \sin \varepsilon'] \sin 2 p \tau + \right. \\ \left. + \sin p \tau [\cos \varepsilon . \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p \tau) + \sin (\varepsilon + \varepsilon') \sin p \tau . \cos p \tau + \right. \\ \left. + \sin \varepsilon . \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p \tau)] - \cos p \tau \sin (2 p \tau + \varepsilon + \varepsilon') \right\}$$

$$N'' = \frac{a^2 II}{3 p \omega \tau} \left[-\sin 2(p\tau + \varepsilon) \sin p\tau + 2 \cos^2(p\tau + \varepsilon) \cos p\tau + \right. \\ \left. + \sin 2\varepsilon \cdot \sin 2p\tau - 2 \cos 2\varepsilon \cdot \cos 2p\tau \right] + \\ + \frac{a II}{p\tau} \left[-p\tau \cos(2p\tau + \varepsilon) + \sin \varepsilon \cdot \cos 2p\tau - \sin(p\tau + \varepsilon) \cos p\tau \right].$$

Bei den entsprechenden Multiplikationen genügt es statt K' | $a \cos(2p\tau + \varepsilon)$ zu nehmen, statt L' | $b \sin(2p\tau + \varepsilon')$ u. s. w., denn die anderen, mit dem Faktor II versehenen Summanden bilden dann eine Reihe von Ausdrücken mit dem Faktor II^2 .

Nach der Bildung der Produkte der Gleichung (14) erhalten wir somit endlich den Zusatz:

$$= -a^2 II + \frac{a Re b^2}{3 m \omega \tau} \left\{ \cos^2 \varepsilon' \cdot \cos \varepsilon + \sin(2p\tau + \varepsilon + \varepsilon') \sin(p\tau + \varepsilon') - \right. \\ \left. - \cos(p\tau + \varepsilon') \left[\cos \varepsilon \cdot \cos \varepsilon' (1 + \sin^2 p\tau) + \sin(\varepsilon + \varepsilon') \sin p\tau \cdot \cos p\tau + \right. \right. \\ (14) \quad \left. \left. \sin \varepsilon \cdot \sin \varepsilon' (1 + \cos^2 p\tau) \right] \right\} + \frac{a^3 Re}{3 m \omega^2 \tau} (\cos^3(p\tau + \varepsilon) - \cos^3 \varepsilon) + \\ + \frac{a^2 Re}{2 m p \omega \tau} \left[-\frac{\sin 2(p\tau + \varepsilon)}{2} + \frac{\sin 2\varepsilon}{2} \right].$$

Nachdem wir dies für alle möglichen ε summieren, verbleibt nur das erste Glied $-a^2 II$. Vom obigen Teil verschwindet auf dieselbe Weise der durch die Gleichung (13) bestimmte Ausdruck.

Im ganzen erhalten wir also:

$$M_R = \frac{e}{2} \left(\overline{p_1 a_1^2 - p_2 a_2^2} \right) = \frac{a b p e \cos \delta}{2} - \frac{a^2 II e}{2}.$$

Die Größe $a b p \cos \delta$ (wo $\delta = \varepsilon - \varepsilon'$ gesetzt wurde) stellt uns die ursprüngliche in der XY -Ebene betrachtete Flächengeschwindigkeit der Elektronen vor, welche die Bahnen von Projektionsellipsen durchlaufen, deren Achsen a und b um den Winkel δ gegen xy -Achsen geneigt sind. Die Verminderung des Momentes, welche von einem Elektron herrührt, dessen Bahn in der Projektion auf die zur Feldrichtung senkrechte XY Ebene sich als Ellipse darstellt, hängt also nur von der Dimension der Ellipse in der Richtung x ab, d. h. in der Richtung der Wellenfortpflanzung. Sie beträgt näm-

lich $-\frac{\bar{a}^2 II}{2} e$.

Um dieses Ergebnis mit dem von Langevin zu vergleichen, muß man den durchschnittlichen Wert $\bar{a}^2$ für die in allen möglichen Richtungen umlaufenden Elektronen bilden.

Wenn wir die wirklichen Bahnen der Elektronen als ungefähr kreisförmig annehmen, können wir den durchschnittlichen Wert von a^2 auf folgende Weise finden:

Es bilde die Normale zur Bahnebene den Winkel φ mit der X -Achse; dann wird die Projektion der Bahn auf die XY -Ebene eine Ellipse (oder eine Gerade), deren Größe a beträgt: $a = R \sin \varphi$ (wobei R dem wirklichen Kreisradius gleich ist), $\varphi \dots \varphi + d\varphi$ entspricht eine dem Flächenelement $2\pi \sin \varphi d\varphi$ proportionale Zahl der Bahnen (bei gleichmäßiger Verteilung der Normalen nach allen Richtungen).

Im ganzen also beträgt der Mittelwert

$$\bar{a}^2 = R^2 \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin^3 \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin \varphi d\varphi} = R^2 (1 - \frac{1}{3}) = \frac{2}{3} R^2 ;$$

daraus resultiert durchschnittlich die Veränderung des Moments $-\frac{R^2 H e}{3}$ (selbstverständlich muß man für Bahnen von verschiedenem R den Mittelwert von R^2 bilden).

Langevin dagegen erhielt die Gesamtabnahme des Moments: $\frac{\bar{r}^2 H e}{2}$, wo $\bar{r}^2$ aus dem der Z -Achse entsprechenden Flächenmomente hervorgeht, also das durchschnittliche Quadrat der Projektion des Radius R auf die XY Ebene vorstellt.

Diese Größe finden wir leicht für ein Elektron, welches sich gleichmäßig rund um einen Kreis bewegt, dessen Normale mit der Z -Achse den Winkel ψ einschließt. Die Projektion dieser Bahn stellt sich als eine Ellipse mit den Achsen R und $R \cos \psi$ dar und die Bewegung des Elektrons wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\begin{aligned}\xi &= R \cos p\tau \\ \eta &= R \sin p\tau \cos \psi\end{aligned}$$

[hier bilden ξ und η ein Hilffssystem von Koordinaten in den Richtungen der Ellipsenachsen].

Der Mittelwert während eines Umlaufs ist

$$\begin{aligned}\bar{r}^2 &= \frac{p}{2\pi} \int_0^{t=2\pi} (\xi^2 + \eta^2) dt = \frac{R^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \psi) d\chi = \\ &= \frac{R^2}{2} (1 + \cos^2 \psi).\end{aligned}$$

Jetzt handelt es sich noch um die Berechnung der Mittelwerte dieses Ausdrucks für alle möglichen Neigungen ψ zur Z -Achse.

Wir erhalten auf dieselbe Weise wie vorher:

$$\bar{\bar{r}}^2 = 2\pi R^2 \frac{\int \sin \psi d\psi \frac{1 + \cos^2 \psi}{2}}{\int 2\pi \sin \psi d\psi} = \frac{R^2}{2} \left[1 + \frac{1}{3} \right] = \frac{2}{3} R^2,$$

also ein mit dem vorigen identisches Ergebnis.

Die von uns und von Langevin berechneten Werte der durchschnittlichen Momentsveränderung sind also identisch für Elektronen, welche in allen möglichen Richtungen im Raume fast kreisförmige Bahnen, beschreiben.

Unsere Betrachtung bestätigt also das allgemeine Ergebnis von Langevin, wenigstens unter der speziellen Annahme über die Entstehung des magnetischen Feldes, die wir hier in Übereinstimmung mit Voigt betrachteten, und unter Annahme der Bewegung unter Einwirkung einer elastischen Zentralkraft. In Übereinstimmung mit Langevin schließen wir also, das die durchschnittliche Polarisations solcher Elektronen diamagnetisch ist.

Der Übersichtlichkeit halber stellen wir alle von den Voigt'schen abweichenden Annahmen, die uns zu diesem Resultat geführt haben, nochmals zusammen.

Vor allem nahmen wir die Dauer der Entstehung des Feldes: 2τ als unendlich klein von derselben Größenordnung an, wie die Umlaufszeit des Elektrons, was den Einfluß der Entstehung des Feldes nicht nur auf die Geschwindigkeit, sondern auch auf die Lage des Elektrons zur Folge hatte. Dann berücksichtigten wir den Einfluß der örtlichen Veränderlichkeit der elektrischen Kraft auf den Verlauf der Erscheinung, ein Einfluß, der sich durchaus nicht als unbedeutend erwiesen hat — wie Voigt es glaubte — sondern im Gegenteil für das schließliche Ergebnis ganz wesentlich ist. Davon

überzeugen wir uns, wenn wir den Verlauf der Deduktionen aufmerksam verfolgen.

Gestützt auf die hiebei gemachten Bemerkungen sind wir zu folgender Behauptung berechtigt:

Die Veränderung des magnetischen Gesamtmomentes wird ausschließlich durch die Abhängigkeit der elektrischen Kraftkomponenten Y von der Lage der Elektronen im Magnetfelde bewirkt oder, was auf eins herauskommt, von der zur Ankunft der elektromagnetischen Welle an deren augenblicklichen Aufenthaltsort nötigen Zeit — denn das erhaltene Endresultat geht, wie man sich leicht überzeugen kann, ausschließlich aus dem Bestandteile der elektrischen Kraft $\frac{Rx}{\tau\omega}$ hervor; dagegen bleibt die Veränderung des Vektors Y mit der Zeit (abhängig von der Zeit), für einen gegebenen Ort betrachtet, und die Veränderung des magnetischen Vektors ohne irgend welchen Einfluß.

Unser Ergebnis stimmt mit dem von Langevin erhaltenen ganz überein. Mit ihm können wir also sagen:

1) Die Elektronentheorie dient zur einfachsten Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Körper.

2) Die von dieser Theorie angenommene, kreisförmige Zentralbewegung der Elektronen um den Massenmittelpunkt des Systems bildet eine Art von Ampère'schen Molekularströmen.

3) Die allgemeine magnetische Körpereigenschaft ist der Diamagnetismus.

Auf die Theorie des Paramagnetismus gehen wir auf dieser Stelle nicht näher ein.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Profesor Dr. M. Smoluchowski für Seine wohlwollenden Anregungen, sowie auch für die zahlreichen, bereitwilligen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Tarnopol, im April 1907.

45. M. ST. WELECKI. Przyczynek do znajomości fizyologicznego działania nadnercza i adrenaliny. (*Beitrag zur Kenntnis der physiologischen Funktion der Nebenniere und des Adrenalins*). (*Sur l'action physiologique de la glande surrénale et de l'adrénaline*). Mémoire présenté par M. N. Cybulski m. t.

Brown, Sequard, Langlois und andere Forscher, welche die Unentbehrlichkeit der Nebenniere für die organische Funktion nachgewiesen haben, glaubten deren Aufgabe im lebenden Organismus in der Zerstörung oder Neutralisierung der im Blute angesammelten Gifte zu finden.

Die ersten Untersuchungen, durch welche die Klärung dieser Frage außerordentlich gefördert wurde, waren die von Cybulski und Szymonowicz, ferner die von Oliver und Schäfer beschriebenen. Die genannten Verfasser suchten die Funktion der Nebenniere zu erforschen, indem sie bei Hunden einmal das Organ nur auf einer, oder auf beiden Seiten exstirpierten und die Folgeerscheinungen beobachteten, dann normalen Tieren oder solchen ohne Nebennieren wässerige und alkoholische Nebennierenextrakte von Ochs, Kalb, Hund, Kaninchen, Taube und Frosch injizierten.

Doppelseitige Exstirpation war stets tödlich, einseitige rief keine besonderen Erscheinungen hervor. Die Exstirpation beider Nebennieren verursacht eine bedeutende Herabsetzung des Blutdruckes, der Puls wird kleiner. Die in die Venen eingeführten Nebennierenextrakte (nur die des Markes waren wirksam) rufen vor allem eine bedeutende Blutdrucksteigerung und Verlangsamung und Steigerung der Herzaktion hervor. Extrakte anderer Organe zeigten diese Wirkung nicht. Dieselben Erscheinungen, nur in geringerem Grade, verursacht das aus den Nebennierenvenen ausströmende Blut, wie es Cybulski zuerst festgestellt hat. Auf grund dieser Beobachtung kommen die Verfasser zu der Überzeugung, daß die Nebenniere ein für das Leben unumgänglich notwendiges Organ ist, daß sie eine Drüse mit innerer Sekretion ist, die eine Substanz produziert und ins Blut einführt, welche die Tätigkeit der vasomotorischen Zentren, des N. vagus und der beschleunigenden Nerven, so wie der Atmungszentren und aller Wahrscheinlichkeit nach der den Muskeltonus beherrschenden Zentren stetig unterhält. Diese Deduktionen wurden durch Versuche von Hans Strehl und Otto Weiss bestätigt, die ebenfalls feststellen, daß die Entfernung beider Nebennieren auf Hunde, Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten,

Mäuse und Frösche tödlich wirkte. Es wurde ferner bestätigt, was schon früher Cybulski bewiesen hatte, daß das Aufhören des Zuflusses von blutdrucksteigernder Substanz das Sinken des arteriellen Druckes nach der Exstirpation der Nebennieren bewirkt, da die Durchschneidung oder Unterbindung einer Nebennierenvene ganz ähnlich auf den Blutdruck nach der Exstirpation der zweiten Nebenniere, wie die Entfernung dieser Organe wirkt. Die Abklemmung der Vene der einen Nebenniere bewirkt das Sinken des Blutdruckes, wenn die andere exstirpiert ist. Ferner stellten sie durch Vergleich der Wirksamkeit des Nebennieren-Venenblutes mit der der Nebennierenextrakte fest, daß ein Kaninchen von $1\frac{1}{2}$ kg Gewicht in einem Tage so viel blutdrucksteigernde Substanz produzieren kann, als in 0.3734 gr Nebennierensubstanz enthalten ist. Oliver und Schäfer halten die Nebenniere ähnlich wie Cybulski und Szymonowicz für eine Drüse von innerer Sekretion. Was aber die Wirksamkeit der Nebenniere betrifft, so glauben sie, ihr Produkt, das sich in voller Wirksamkeit in der Marksubstanz der Nebenniere befindet, beeinflusse die Muskeln im allgemeinen und besonders die des Herzens und der Gefäße, deren Tonus es direkt verstärkt. Nach ihrer Entfernung wird der Muskeltonus herabgesetzt. Diese Publikationen haben eine ganze Reihe von Arbeiten hervorgerufen, von denen einige die zentrale Wirkung des Nebennierenextraktes, andere die periphere Wirkung zu beweisen scheinen.

E. von Cyon kommt auf grund längerer Untersuchung über die Wirkung der Nebennierenextrakte zu folgenden Schlüssen: Die Druckerhöhung, welche durch die intravenöse Einspritzung des Nebennierenextraktes hervorgerufen wird, beruht auf einer Erregung des ganzen vasokonstriktorischen Nervensystems, sowohl der Hirnzentra als des in den Gefäßen gelegenen, ganglionösen Apparates. Auf die Herzvagi und die Depressoren wirken die Nebennierenextrakte lähmend; während der maximalen Wirkung der Nebennierenextrakte bleibt die elektrische Reizung der Depressoren ohne jeden Erfolg. Dagegen erzeugen die Nebennierenextrakte eine sehr heftige Erregung der zentralen und der peripheren Enden der nn accellarantes. Die vorübergehende Verlangsamung der Herzschläge hängt nach Cyon nicht von einer direkten Erregung der Vaguszentren ab: sie wird durch die momentane Erregung der Hypophyse, als Folge der plötzlichen Drucksteigerung in der Schädelhöhle erzeugt.

Dabei muß aber bemerkt werden, daß die Verlangsamung der Herzschläge nur dann zu sehen ist, wenn die nn. vagi nicht geschädigt worden sind. Haben wir dagegen die nn. vagi durchschnitten, so tritt keine Verlangsamung ein. Die Verlangsamung der Herzschläge wird, wie wir daraus ersehen, nicht nur allein durch die Hypophyse hervorgerufen, sondern dies geschieht, wenn auch die Hypophyse einen Einfluß auf die Verlangsamung der Herzschläge hat, vermittels der nervi vagi.

De Dominicis spricht sich für die zentrale Wirkung des Nebennierensekretes aus, da er die Beobachtung gemacht hat, daß die der doppelseitigen Nebennierenexstirpation folgenden Symptome gänzlich den Eindruck des Shocks machen und durch vorhergehende Durchschneidung des Dorsalmarkes oder Atropineinspritzung beträchtlich hinausgeschoben werden. Dies verträgt sich nach ihm nicht mit der Auffassung einer durch die Exstirpation bedingten Autointoxikation, sondern, da sich auch aus dem Bau der Nebennieren deren Charakter als Nervenplexus schließen läßt, sollen alle diese Erscheinungen durch Shock, Nervenlähmung hervorgerufen werden.

Andererseits beschrieb man eine ganze Reihe von Versuchen, welche die periphere Wirkung der Nebennierenextrakte zu beweisen schienen. Biedl vermochte nämlich bei Kaninchen und Hunden, bei denen Medulla oblongata durchschnitten und das ganze Rückenmark exstirpiert war, durch Injektion von Nebennierenextrakt den Kreislauf zu einem arteriellen Blutdruck von zirka 90—160 mm Hg. zu beleben und die Tiere so über eine Stunde am Leben zu erhalten.

Zu ähnlichen Schlüssen kommt auch Gottlieb.

Es gibt auch viele Autoren, welche die antitoxische Wirkung des Nebennierensekretes beschreiben.

Gourfein hat beobachtet, daß das Tier, bei dem die Nebennieren beiderseits exstirpiert worden sind, abmagert, und dann, wenn sein Gewicht mehr als um die Hälfte abgenommen hat, stirbt. Diese Folge schreibt er einer chemischen Wirkung der Nebenniere zu, indem sie eine oder mehrere im Blute angesammelten, toxischen Substanzen neutralisiert. Der Tod nach der Exstirpation der Nebenniere wird also durch eine Autointoxikation erzeugt.

Nach Dubois besteht die Hauptfunktion der Nebennieren darin, die von der Muskel- und Nerventätigkeit herrührenden, regressiven Stoffwechselprodukte zu zerstören. Sie scheinen keine besonders

dazu geeigneten Substanzen in den Blutstrom zu sezernieren, sondern ihr Zellprotoplasma scheint eine diastatische Wirkung auf sie auszuüben.

Ähnliches beschreiben Langlois und Charrin, die durch Injizieren von Pyocyaneus und Diphtheriegift eine zwei- bis dreifache Hypertrophie der Nebennieren erzeugten.

Zu anderen Resultaten kommt aber Boinett, der den Einfluß der Entfernung beider Nebennieren und der Ermüdung auf die toxische Wirkung des Neurins studierte. Es ergab sich aus seinen Versuchen als auch aus der direkten Einwirkung des Nebennierenextraktes auf Neurin in vitro, daß der antitoxische Einfluß der Nebenniere auf Neurin ein äußerst beschränkter ist. Das Neurin scheint hauptsächlich von den Nieren ausgeschieden zu werden.

So zeigt schon die genannte Literatur, daß den Nebennieren verschiedene Funktionen zugeschrieben werden.

Anfangs erschien eine gänzliche Klärung der Frage nach der Wirksamkeit der Substanz der Nebenniere fast unmöglich, da ihre Eigenschaften sehr wenig bekannt waren und da man die wirksame Substanz der Nebenniere nur in Extrakten hatte, aber nicht feststellen konnte, in wie starker Lösung sie sich im Extrakte befindet. Einige Eigenschaften der wirksamen Substanz der Nebenniere waren schon von den Forschern, die zuerst an der Klärung der Funktion der Nebenniere arbeiteten, beschrieben. Cybulski stellte fest, daß sie in Wasser, in Glyzerin, in 1% Salzsäure und Schwefelsäure löslich ist, daß sie durch tierische Membranen dialysiert, was auf ihren kristalloiden Charakter hinweist.

Unabhängig von den Physiologen prüften auch die Chemiker den Bau der wirksamen Substanz der Nebenniere. Von größter Wichtigkeit waren die Arbeiten von Aldrich, Takamine und Poehl, welche diese Substanz, das Adrenalin, in reinem Zustande erhalten haben. Da nun jetzt die dem Tiere einzuführende Adrenalinmenge genau bestimmt werden kann, ist die Beobachtung der durch dieselben verursachten Wirkungen möglich geworden.

Vor Beginn meiner Versuche, welche einen Beitrag zur Klärung der Frage bringen sollten, ob Adrenalin auf vasomotorische Zentren oder nur auf die Gefäße wirkt, wollte ich die Folgeerscheinungen nach Einführung von minimalen und größeren Dosen von Adrenalin beobachten, um feststellen zu können, welchen Einfluß die Größe der Adrenalingaben auf die Qualität der folgenden Reaktion hat.

Zu diesen Versuchen habe ich das Adrenalin von Parke-Davis und Prof. Poehl aus Petersburg verwendet, von dem mir der letztere ein genügendes Quantum zur Verfügung gütigst geschickt hat.

Tafel I.

Gewicht des Hundes 10·070.

Normaler Blutdruck	N. Herz- tätigkeit	Dose des Adrenalins auf 1 kg des Tieres	Blutdruck nach Sekunden			Herz- tätigkeit
			5''	20''	40''	
120 mmg Hg	150	0·00004 mgr der wirks. Subst.	126	129	120	138
146	172	0·0004 mgr der wirks. Subst.	162	164	160	156
124	204	0·002 mgr der wirks. Subst.	202	208	202	120

Diese Versuche beweisen, daß die Menge des eingeführten Adrenalins und die Intensität der sich in der Tätigkeit der Gefäße und des Herzens äußernden Reaktion in inniger Beziehung zueinander stehen.

Die erste Blutdrucksteigerung und Verlangsamung der Herz-tätigkeit entsteht nach Einführung von 0·00004 mgr der wirksamen Substanz auf 1 Kilogramm des Tieres.

Die Blutdrucksteigerung ist schon nach 5 Sekunden deutlich zu sehen, erreicht den Höhepunkt nach 20 Sekunden, worauf die Gefäße gleich zu ihrem normalen Tonus zurückkehren. Größere Adrenalindosen führen eine stärkere Reaktion herbei.

Infolgedessen stellte ich die nächsten Versuche so an, daß ich immer zuerst die kleinste, bei dem Tiere wirkende Adrenalingabe zu finden suchte, und ihre Wirkung bei dem gesunden Tiere und bei dem Tiere, dem ich das verlängerte Mark oder dieses samt dem Rückenmarke exstirpiert hatte, beobachtete.

Versuch II.

Gewicht des Hundes: 10·30 kg.

Die erste Blutdrucksteigerung und Verlangsamung der Herz-tätigkeit tritt nach Einführung von 0·00002 mgr Adrenalin auf

1 kg des Tieres ein, niemals später als nach 5 Sekunden. Nach der Durchschneidung des verlängerten Markes sinkt der Blutdruck tief. Die gleiche Gabe von Adrenalin ruft jetzt eine ganz andere Reaktion hervor.

Die Blutdrucksteigerung tritt nicht früher als nach 20 Sekunden ein, sie erreicht niemals diese Höhe wie beim gesunden Tiere. Den Höhepunkt erreicht der Blutdruck sehr langsam und sinkt auch langsam.

Diese Unterschiede in der Reaktion auf die Einführung von Adrenalin beim gesunden Tiere und beim Tiere mit durchschnittlichem, verlängertem Mark weisen auf dessen Bedeutung für die Blutdrucksteigerung.

Tafel II.

Gewicht des Hundes 6 kg, beide Nn. vagi durchschnitten, das Tier wurde kurarisiert.

Normaler Blutdruck	Herz- tätigkeit	Adrenalin- gabe auf 1 kg	Blutdruck nach					Herz- tätigkeit
			10''	15''	25''	40''	1:30''	
190 mm kg	180	0·00017 mgr der wirks. Subst.	202	210	190	sinkt		190
194	190	0·00024 mgr der wirks. Subst.	208	212	210	sinkt		200
170	230	0·0017 mgr der wirks. Subst.	186	212	230	sinkt		230
medulla oblongata und spinalis wurden extirpiert.								
10	210	0·00024 mgr	10	10	9	8	9	200
10	170	0·00048 mgr	3	8	9	9	—	160
6	130	0·024 mgr	6	8	22	32	22	180

Diese Versuche, wie auch viele andere ähnliche zeigen, daß nach der Exstirpation des verlängerten und des Rückenmarkes eine ganze Reihe von qualitativen und quantitativen Unterschieden in

der Reaktion der Gefäße und des Herzens auf die Einführung von Adrenalin hervortritt. Der Blutdruck steigt nach der genannten Operation viel später und nicht so hoch wie beim gesunden Tiere; von größter Wichtigkeit ist aber der Umstand, daß mit der Blutdrucksteigerung nach der Exstirpation der vasomotorischen Zentren gleichmäßig die Verbesserung der Herztätigkeit geht.

Nach einer Reihe von Versuchen erlaube ich mir folgende Schlüsse zu stellen:

1) Das innere Sekret der Nebenniere wirkt in erster Linie auf vasomotorische Zentren im verlängerten und im Rückenmarke erregend.

2) Die geringe Blutdrucksteigerung, die man nach der Exstirpation des verlängerten und des Rückenmarkes noch hervorrufen kann, hängt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht von der erregenden Wirkung des Adrenalins auf die Muskulatur der Gefäße ab, sondern von der Erregung entweder der in der Gefäßwand existierenden, vasomotorischen Zentren, oder der Nervenendigungen in der Gefäßwand, und auch von der Herztätigkeit, die sich stets gleichmäßig mit der Blutdrucksteigerung nach der Einführung des Adrenalins verbessert.

Aus dem Physiologischen Institut der Jagellonischen Universität. Direktor: Prof. Dr. Cybulski.

46. M. M. KOWALEWSKI. *Studia helmintologiczne, część X. Przyczynek do bliższej znajomości dwóch ptasich tasiemców. (Études helminthologiques, 2^e partie. Contribution à l'étude de deux Cestodes d'oiseaux).* Mémoire présenté par M. A. Wierzejski m. c.

(Planche XX).

Aploparaxis penetrans Clerc 1902. Les spécimens de cette espèce, trouvés par l'auteur dans l'intestin de *Limnocryptes galinula* Kaup., étaient beaucoup plus jeunes que ceux qui avaient servi à Clerc (1 et 2) pour sa description. Les spécimens en question ont conservé en conséquence ses ventouses et son rostre tout à fait bien développés. L'auteur décrit d'une manière détaillée le scolex (Fig. 1, 2, 3, 4) et les organes internes (Fig. 5, 6), en les représentant sur des tableaux. Ceux-ci sont si clairs, qu'ils donnent une idée suffisante des divers détails de ces organes et qu'il n'y a pas besoin de les expliquer plus près dans ce court résumé.

Hymenolepis compressa Linton 1892. Chez cette espèce l'auteur constate l'existence de deux formes (forma major et minor) fort diverses, observées déjà par Linton (5). Les différences concernent le nombre des proglottides (270 chez forma major contre 110 chez forma minor) et les dimensions du corps (27 mm. pour forma major et 6 mm. pour forma minor) et des organes internes. Les autres détails sont bien évidents sur les figures annexées (Fig. 7, 8, 9, 10, 11).

Littérature.

1. Wl. Clerc. Contribution à l'étude de la faune helminthologique de l'Oural. Communication préliminaire II. Zoologischer Anzeiger, Bd. XXV, p. 658, 1902.
2. — Contribution à l'étude de la faune helminthologique de l'Oural. Revue suisse de Zoologie, T. 11, 1903.
3. O. Fuhrmann. Die Hymenolepisarten der Vögel. II. Allgemeiner Teil. Centralbl. f. Bakt. etc., I. Abt., Originale, Bd. XLII, Heft 7—8., 1906.
4. M. Kowalewski. Materiały do fauny helmintologicznej pasorzytniczej polskiej II. Spraw. Kom. fizyogr. Akad. Um. w Krakowie, Tom XXXI, 1896.
5. Ed. Linton. Notes on avian Entozoa. Proc. of the Un. St. Nat. Mns., Vol. XV, 1892.

Explication des tableaux.

Toutes les figures ont été exécutées à l'aide d'une chambre claire.

Explications communes à toutes les figures.

- b. p.* — poche du pénis (bursa penis).
cl. g. — cloaque génitale (cloaca genitalis).
d. ut. — conduit utérin (ductus uterinus).
d. vt. — conduit vitellin (ductus vitelliferus).
gl. mb. — glande vitelligène (glandula membranigena).
m. diag. — muscles obliques (musculi diagonales).
m. l. ex. — muscles longitudinaux externes (musculi longitudinales externi).
m. l. in. — muscles longitudinaux internes (musculi longitudinales interni).
n. — nerf latéral (nervus lateralis).
oot. — ootype (ootypus).
ovd. — oviducte (oviductus).
ovr. — ovaire (ovarium).
p. — conduit éjaculateur (ductus ejaculatorius).
r. p. — muscle rétracteur du pénis (musculus retractor penis).
r. s. — réceptacle du sperme (receptaculum seminis).
tes. — testicules (testiculi).
ut. — utérus (uterus).
v. def. — canal déférent (vas deferens).

v. ex. l. d. — canaux excréteurs latéraux dorsaux (*vasa excretoria lateralia dorsalia*).

v. ex. l. v. — canaux excréteurs latéraux ventraux (*vasa excretoria lateralia ventralia*).

vg. — vagin (*vagina*).

v. s. — vésicule séminale (*vesicula seminalis*).

v. s. in. — vésicule séminale interne (*vesicula seminalis interior*).

Fig. 1—6. *Aploparaxis penetrans* Clerc 1902.

Fig. 1. Coupe longitudinale dorso-ventrale de l'extrémité antérieure du Cestode avec une portion de la paroi intestinale de l'hôte. Gross. de 53 diam.

Fig. 2. Extrémité antérieure du corps du Cestode, vue par sa face dorsale. Gross. de 53 diam.

Fig. 3. Image du scolex du Cestode vu de face. Gross. de 53 diam.

Fig. 4. Crochets du rostre du Cestode. A — *vis de côté*, B — *vis d'en bas*. Gross. de 526 diam.

Fig. 5. Coupe transversale du corps du Cestode à l'endroit où les organes génitaux commencent à se différencier. Gross. de 111 diam.

Fig. 6. Coupe transversale du corps du Cestode à l'endroit où les organes génitaux sont déjà bien développés (sauf l'utérus). Gross. de 111 diam.

Fig. 7—11. *Hymenolepis compressa* Linton 1892.

Fig. 7. Extrémité antérieure du corps du Cestode avec le rostre saillant (*forma minor*). Gross. de 77 diam.

Fig. 8. Extrémité antér. du corps du Cestode avec le rostre rétracté (*forma minor*). Gross. de 77 diam.

Fig. 9. Crochets du rostre (*forma minor*). Gross. de 740 diam.

Fig. 10. Trois proglottides jeunes, vues par la face dorsale, montrant la situation topographique des testicules (*forma major*). Gross. de 77 diam.

Fig. 11. Partie de coupe transversale d'une proglottide, montrant la situation topographique des organes reproducteurs complètement développés (l'utérus excepté) et d'une partie de la musculature du corps (*forma major*). Gross. de 230 diam.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostańskiego.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

14 Września 1907.



Fig. 1.

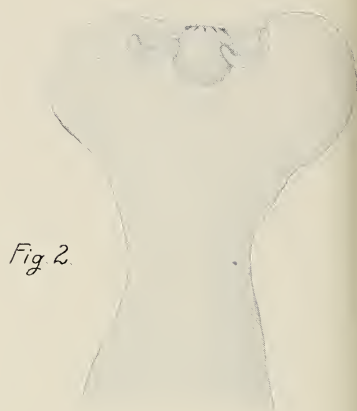


Fig. 2.

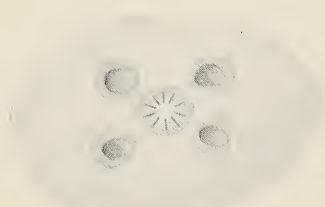


Fig. 3.

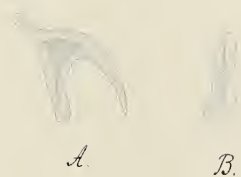


Fig. 4.

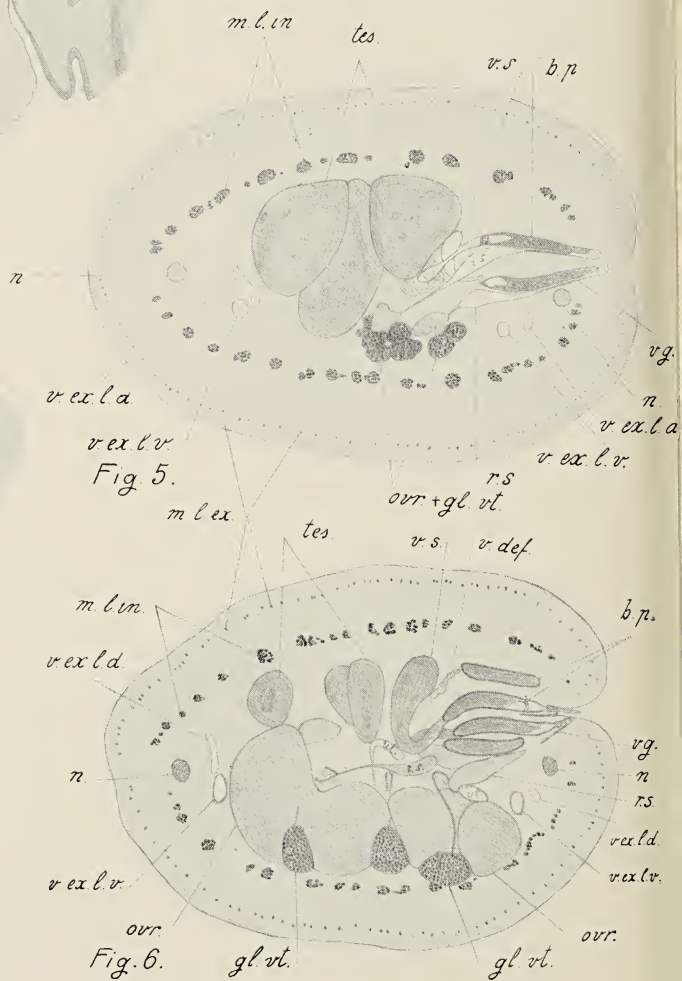




Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 9.

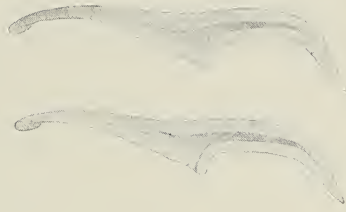


Fig. 10.

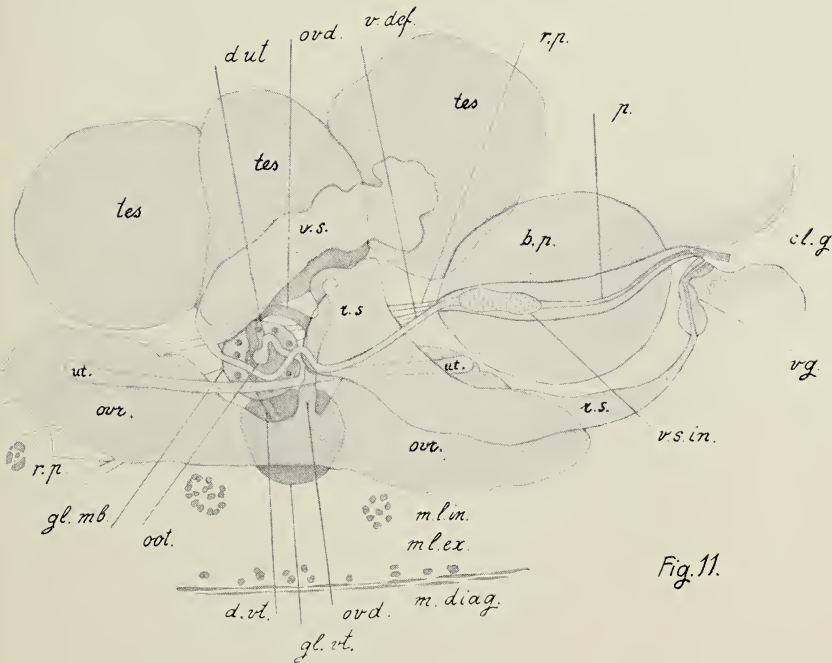
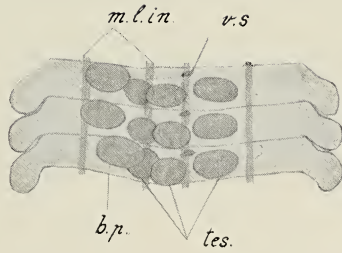


Fig. 11.

PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE 1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise
(Spółka wydawnicza polska)
à Cracovie.

Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochranovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h. —

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV, Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokółowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spec. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, II (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus professorum S. J. Cracoviensis ed. Cnotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokółowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XIV, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1- et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X; Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX, 8-vo, 1889. — 8 k.

Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III. VI—XXXIII, 67 planches, vol. I. II. IV. V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świątek J., »Lud hadrabski, od Gdowa po Bochnią.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historja piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historja jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historyi polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wronski, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wronski, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1889. — 4 k.

Nº 8.

OCTOBRE.

1907.

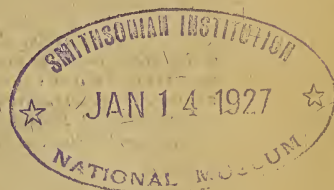
BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER
DER
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITE
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.]

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie

sous la direction de M. Joseph Rostański,

Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 8.

Octobre

1907.

Sommaire: 47. M. STEPHANE DĄBROWSKI. Sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines.
48. M. A. KORN. Solution générale du problème biharmonique dans l'espace.
49. M. ST. von NIEMENTOWSKI. Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. II-e partie.
50. M. M. RACIBORSKI. Sur la croissance des cellules à pas.
51. M. M. P. RUDZKI. La gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun, réduite à l'aide d'une nouvelle méthode.
52. M. J. MOROZEWICZ Sur la composition chimique de la néphéline.

Séance du lundi 7 Octobre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

47. M. STEPHANE DĄBROWSKI. **O naturze chemicznej podstawowego barwika moczu.** (*Sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines*). Mémoire présenté par M. L. Marchlewski m. t.

I. Historique des recherches sur la matière colorante des urines.

De tous les caractères de l'urine, celui qui nous frappe le plus au premier abord, c'est sa couleur.

Les doutes, joints jusqu'à présent à la cause de ce phénomène aussi commun que la coloration jaune de l'urine, prouvent éloquemment que les recherches chimiques faites sur le pigment jaune urinaire sont accompagnées de grandes difficultés. Ces recherches ont amené les chimistes à des résultats différents, souvent contradictoires. Il suffit de suivre le cours de l'histoire de ces recherches pour se convaincre que les corps plus ou moins déterminés (et surtout ceux-ci) sous le rapport chimique, étaient pris pour de la matière colorante des urines ou pour les produits de sa décomposition.

Déjà en 1798, Fourcroy et Vauquelin¹⁾ ont tâché de ré-

¹⁾ Fourcroy et Vauquelin. Mémoire pour servir à l'histoire naturelle chimique et médicale de l'urine humaine etc. Annales de chimie T. 31, An. VII, p. 68.

soudre la question de la coloration de l'urine. Ils croyaient que cette coloration dépendait de l'urée, ce qui a été ensuite contesté par Berzélius, lequel a démontré que l'urée est un corps incolore.

Un an plus tard (1799), le célèbre chimiste français Louis Proust publia en espagnol ses premières recherches sur la matière colorante de l'urine¹⁾.

Proust affirma que l'urine normale contient deux substances colorantes: l'une d'elles, la „substance rosacée“, imprègne les dépôts des urates et de l'acide urique, nommés alors „sédiment briqueté“ ou „tartre incarnat“; l'autre — constitue une „substance fauve et résineuse“ que Proust obtenait lorsqu'il mêlait de l'acide sulfurique ou de l'ac. chlorhydrique à un extrait d'urine fraîche dépouillée de ses premiers sels; on en séparait sur le champ entre autres une „résine“ qui se déposait sous l'apparence „d'une huile noire et épaisse“ et prenait après lavage à l'eau chaude la consistance „de poix noire“. Cette substance, „rousse et foncée“, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis, parut être à Proust „le signe de l'odeur, de la couleur et de la saveur amère des urines. Quand cette résine ne serait pas dissoute par le concours de tant de sels, il lui suffirait de fort peu d'ammoniaque pour s'y maintenir, attendu sa grande solubilité dans les alcalis²⁾“.

En même temps que la résine, Proust sépara par les acides des extraits urinaires une „substance noire particulière“, qui par des caractères bien prononcés s'écartait de la résine. Aussi insoluble dans l'eau que dans l'alcool, qui la purifie de tout reste de résine, la substance noire de Proust se dissout avec une extrême facilité dans la potasse; les acides l'en précipitent sous l'apparence „d'un caillé fromageux, noir et volumineux; quand elle est sèche, elle brille et ressemble à de l'asphalte concassé“. Proust, tout en donnant une description très précise de cette substance énigmatique, n'a pu lui trouver de rapport avec les principes constitutifs de l'organisme³⁾.

¹⁾ Louis Proust. Expériences sur l'urine. Traduites de l'espagnol des Annales de Historia Natural. Annales de chimie T. 36, An. IX. et ensuite les travaux de 1820. Faits pour la connaissance des urines et des calculs, Annales de Chim. et Phys. T. XIV, p. 237.

²⁾ Annales de Chim. et Phys. T. XIV, p. 262.

³⁾ „La résine de l'urine est bien différente; dissoute dans la potasse, puis précipitée par un acide, elle se ramasse en une matière poisseuse, comme une

Berzélius répéta les travaux de Proust et confirma ses résultats. En faisant bouillir l'extrait urinaire avec les acides minéraux, il obtint la „résine fauve“ (Harnharz) et la „substance noire particulière“ de Proust (schwarzes Pulver). Mais la coloration des urines dépend d'après Berzélius de „corps extractifs“ qu'il classe en deux groupes d'après leur solubilité dans l'alcool. Le premier groupe se dissout dans l'alcool absolu et donne des précipités avec les sels des métaux lourds („corps halophiles“); l'autre groupe comprend des corps extractifs, solubles seulement dans l'alcool plus faible (0.833). Les corps extractifs sont solubles dans l'eau et communiquent à l'urine sa coloration spécifique. Les composés insolubles dans l'eau, qui proviennent des pigments urinaires, ne se trouvent pas en nature dans l'urine: ils ne sont que des produits de décomposition des „corps extractifs“ sous l'influence des acides minéraux¹⁾.

Lehmann²⁾ et ensuite Scharling³⁾ dépouillèrent l'urine des principaux sels par congélation pour en extraire le pigment jaune. La substance extractive colorante (färbender Extractivstoff) de Lehmann, soluble dans l'alcool, se dédoublait en urée, et le corps de Scharling, soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau, nommé „oxyde d'omichmyle“, n'était en grande partie que de l'acide hippurique.

En 1844, Liebig revint aux travaux de Louis Proust, oubliés depuis. Il a obtenu la „résine urinaire“, mais n'a pas

térébenthine; ses restes salissent, colorent et infectent de leur odeur les liqueurs qui accompagnent la précipitation; mais rien de tout cela n'arrive avec la matière noire; sa séparation est complète et les liqueurs en sortent blanches. Soluble dans la potasse la plus faible, je ne doute point qu'elle ne le soit aussi dans l'ammoniaque, toujours si abondante par la destruction de l'urée; mais qu'est-elle, d'où vient elle? On la trouve dans les urines; est-ce là son état primitif? est-ce une portion de charbon dont se débarrasserait l'assimilation organique? Je n'en sais rien; mais j'ai dû la faire connaître parce que peut-être un jour on lui découvrira des rapports, une filiation que nous ne soupçonnons pas pour le moment“. (Annales de Chim. et Phys. T. XIV, p. 264).

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 4-e édition (1840) V. IX. Unbestimmte thierische Materien im Harn, p. 453. „Es ist durchaus unrichtig, diese Substanzen als Bestandtheile des Harns zu betrachten. Sie sind Producte von der zersetzenden Wirkung der Säuren“ (l. c. p. 458).

²⁾ Journal f. prakt. Chem. v. XXV, p. 1.

³⁾ Annal. d. Chem. und Pharm. v. XLII, p. 265 (1842).

apprécié suffisamment les corps découverts par le chimiste français et lui fit le reproche, tout à fait injuste, comme quoi ces substances ne pouvaient être obtenues des urines fraîches, mais des urines putréfiées ¹⁾).

Après le travail de Marcet, qui se limita aux dissolvants neutres (alcool, éther) ²⁾, Scherer introduit pour la première fois l'acétate de plomb, afin de précipiter les matières colorantes inconnues et les acides minéraux dilués, pour décomposer les précipités plombiques ³⁾.

Harley précipita l'extrait urinaire à l'aide de l'eau de chaux et reprit le précipité calcique par l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique pour en extraire son urohématine ⁴⁾.

Tichborne décolorait les extraits d'urine fraîche par le sulfate ammoniacal de cuivre. Il décomposa le précipité cuivrique par l'acide sulfurique dilué, évapora les liquides d'extraction à la consistance d'un sirop et après avoir éliminé l'urée par de l'éther et de l'alcool — reprit le résidu par l'alcool faible.

Le pigment de Tichborne, soluble facilement dans l'eau et dans l'alcool faible, est insoluble dans l'éther et l'alcool absolu; l'acétate de plomb le précipite complètement; il ne contient qu'exceptionnellement du fer.

En s'appuyant sur la composition élémentaire du corps obtenu

$$C = 67.8\%, \quad H = 13\%, \quad N = 8.56\%, \quad O = 19.41\%$$

ainsi que sur des suppositions théoriques bien éloignées des faits d'observations, Tichborne considère ce corps comme dérivé de l'acide hippurique ⁵⁾.

De 1856 à 1866 Edouard Schunck ⁶⁾ s'occupa des matières colorantes et extractives de l'urine. L'auteur tâche d'établir la définition des matières colorantes (colouring matters) et des corps

¹⁾ Annal. Chem. v. I, p. 161 (1844).

²⁾ Bibliot. Univ. de Genève, p. 144 (1852) — (cité d'après Schunck et Thudichum).

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. v. LVII, p. 180 (1857).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. v. XIV, p. 164.

⁵⁾ Charles R. C. Tichborne. Research on the separation, composition and physiological source of normal urine pigment. Chemic. News, v. V (1862), p. 163.

⁶⁾ Edward Schunck. On the Colouring and Extractive Matters of Urine. Proceedings of the Royal Society v. XVI, p. 73 et 126.

extractifs (extractive matters). Le premier groupe comprend les corps qu'on trouve dans les urines à l'état primitif ou décomposé, qui sont insolubles ou difficilement solubles dans l'eau; Schunck y rapporte son „indican animal“ (uroxanthine, uroglaucine des anciens), la substance rosacée qui imprègne les dépôts de l'acide urique, ainsi que le corps noir de Proust („peculiar black substance“) qu'il fait dériver de l'indigo.

A l'exemple de Berzélius, Schunck définit comme „corps extractifs“ (extractive matters) ceux qui sont facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau et dont dépend la coloration ordinaire des urines. Les corps extractifs donnent avec les oxydes alcalins et terreux des composés insolubles dans l'alcool ¹⁾.

Schunck distingue deux substances extractives différentes. Il précipite l'extrait urinaire, dépouillé de phosphates, de sulfates, d'acide urique et en grande partie de chlorures, par le sous-acétate de plomb qui enlève les deux corps extractifs. Le précipité plombique, lavé à l'eau est délayé dans l'acide sulfurique dilué; puis la liqueur est filtrée et privée de plomb par l'hydrogène sulfuré; enfin on élimine l'acide chlorhydrique contenu dans le filtrat par l'oxyde mercurique mélangé de mercure métallique (le chlorure mercurique se transforme dans ces conditions en chlorure mercurieux insoluble); on enlève le mercure du liquide par l'hydrogène sulfuré, on évapore le filtrat à la température ordinaire pour reprendre ensuite le sirop résiduel par l'éther, puis par l'alcool.

Le corps „extractif“, soluble dans l'éther, appelé par Schunck „urian“, ainsi que celui soluble seulement dans l'alcool („urianine“) contiennent pour cent:

	urian	urianine
C	51.23%	46.24%
H	5.38 „	5.47 „
N	1.26 „	2.83 „
O	42.13 „	45.46 „

L'urian bouilli avec l'acide sulfurique se dédouble en résidu résineux (urorétine), tandis que l'urianine donne dans les mêmes conditions une poudre noire (uromélanine) qui rappelle par ses propriétés la substance noire particulière de Proust. L'urian et l'uria-

¹⁾ E. Schunck loc. cit. part II, p. 130.

nine rappellent dans leurs relations réciproques l'indican et l'indicane.

En même temps que Schunck tâchait de préciser la nature chimique des „corps extractifs“, Thudichum travaillait à la matière colorante fondamentale de l'urine¹⁾.

Ce corps, appelé par l'auteur „urochrome“ est très instable et se dédouble sous l'influence des acides minéraux, du temps et de la chaleur en trois composés:

- 1) uropittine ou résine fauve de Proust,
- 2) acide résineux (omicholic acide),
- 3) uromélanine (substance noire particulière de Proust).

L'urochrome de Thudichum, facilement soluble dans l'eau, bien moins dans l'éther et très peu soluble dans l'alcool, peut être obtenue par trois méthodes différentes:

1) on extrait par l'éther le sirop urinaire acidifié d'acide chlorhydrique, puis on précipite le résidu après l'évaporation de l'éther par le sous-acétate de plomb ou par l'acétate mercurique;

2) l'extrait urinaire déféqué par l'hydrate de chaux ou de baryum est précipité à chaud par l'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité plombique est délayé dans l'acide sulfurique dilué, le liquide décanté du dépôt de sulfate de plomb est alcalinisé par l'eau de baryte. Après s'être débarrassé de l'excès de baryte par l'acide carbonique, on précipite la liqueur par l'acétate mercurique qui donne un dépôt marron;

3) Enfin Thudichum précipite l'extrait urinaire, dépouillé de ses principaux sels (par le lait de chaux ou la baryte), par une solution saturée de chlorure mercurique. Le précipité lavé à l'eau et délayé dans l'alcool est privé de mercure par l'hydrogène sulfuré.

Thudichum considérait la matière colorante, obtenue par l'une de ces trois méthodes, comme un corps homogène, bien que cette opinion ne soit appuyée que sur la couleur du produit et sur ses combinaisons insolubles avec les sels de métaux lourds et n'est pas confirmée par des analyses élémentaires. L'urochrome de Thudichum, traitée par les alcalis bouillants, ne dépose pas de soufre à l'état de sulfure²⁾ et en général ne contient pas de sou-

¹⁾ S. L. H. Thudichum. The colouring matter of urine. The British medical Journal. Vol. II (1864), p. 509.

²⁾ Thudichum. l. c. p. 516.

fre. Dans les travaux ultérieurs, Thudichum combattait l'opinion de Maly¹⁾ qui croyait voir entre le pigment urinaire, l'urochrome et l'hydrobilirubine une filiation très étroite. Mais les propriétés physiques et chimiques de l'urochrome l'en séparent d'une manière distincte²⁾.

Vingt sept ans se sont écoulés depuis les travaux de Schunck et de Thudichum sans que de nouvelles recherches aient paru sur le pigment fondamental de l'urine. Les difficultés liées aux investigations chimiques des substances analogues au pigment urinaire ont contribué à remplacer les méthodes purement chimiques par les méthodes physiques, avant tout par l'analyse spectrale.

Depuis, la précision des notions sur les pigments animaux reposait principalement sur les caractères et la position des bandes d'absorption dans le spectre. Ce point de vue eut pour résultat la mise en doute, dans les travaux contemporains, de l'existence d'un pigment jaune urinaire qui — tout en donnant lieu à la coloration spécifique des urines — n'avait pas de bandes d'absorption caractéristiques dans son spectre.

De là, la conviction que l'urobiline seule cause la coloration des urines.

Mais déjà en 1876 Vierordt³⁾ démontra par ses recherches spectrophotométriques que l'urine normale contenait plus d'un seul pigment.

Ces recherches ont attiré l'attention de A. Garrod, qui dans son travail, fait en 1894, tâche de nouveau de résoudre la question de la matière colorante fondamentale de l'urine⁴⁾. Garrod croit que l'urobiline ne peut constituer la matière colorante principale de l'urine. Les solutions d'urobiline, bien que très faibles, présentent déjà une bande nette, bien plus distincte que l'obscurcissement à bords estompés près de la ligne F, obtenu par l'examen de l'urine normale en couches épaisses (après addition d'un acide minéral).

¹⁾ Rich. Maly. Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. Annalen d. Chem. und Pharm. V. 163 (1871), p. 90.

²⁾ J. L. W. Thudichum. Further Researches on Bilirubin and its Compounds. Journ. of the Chem. Society. New Series. vol. XVII (1875), p. 397 et 401.

J. L. W. Thudichum. Sur les alcaloïdes, principes immédiats de l'urine humaine. Compt. Rend. V. 106, p. 1803. (1888).

³⁾ Vierordt. Die Quantitative Spectralanalyse. Tübingen, 1876, p. 78.

⁴⁾ A. Garrod. A contribution to the study of the yellow colouring matter of the urine. Proceedings of the Royal Society. Vol. LV, p. 394.

Ensuite, la substance colorante jaune, obtenue des précipités plombiques, ne se dissout pas dans le chloroforme, tandis que l'urobiline s'y dissout avec facilité (observation de Lewis Jones). Garrod partage l'opinion de L. Jones, d'après laquelle la coloration de l'urine est due à un pigment qu'on peut nommer selon Thudichum „urochrome“, sans nier ce fait positif, savoir que les urines normales contiennent des traces d'urobiline. Mais la quantité d'urobiline est insuffisante pour provoquer la coloration des urines; dans les affections fébriles, leur couleur est seulement altérée par la présence d'une plus grande quantité d'urobiline.

Si ni l'urobiline, ni l'hématoporphyrine, ni enfin l'uroérythrine ne sont la cause principale de la coloration des urines normales il faut donc l'attribuer à la présence d'une substance jaune, dont les solutions, même concentrées, ne présentent pas de bandes d'absorption.

Pour obtenir le pigment jaune urinaire, Garrod ne s'est servi d'aucune méthode, employée par ses prédécesseurs. Pour séparer l'urobiline ainsi que les traces de l'hématoporphyrine, Garrod saturait l'urine par du sulfate d'ammoniaque ajouté en poudre en excès. Le pigment jaune reste en solution. Le liquide filtré est additionné d'alcool absolu qui dissout la matière colorante jaune. On sépare la couche alcoolique, et après évaporation de l'alcool le résidu est d'abord repris par l'éther pour dissoudre le sulfate d'indoxyle, ensuite par l'alcool qui extrait la matière colorante jaune. La solution alcoolique est versée dans de l'éther qui précipite un dépôt floconneux jaune foncé, adhérent aux parois du filtre. Garrod s'est assuré que le pigment urinaire ainsi obtenu possédait des propriétés spectrales négatives. L'analyse élémentaire de la matière colorante n'a pas été faite, vu les quantités insuffisantes que l'on obtient par la méthode de l'auteur. L'urochrome de Garrod donne des précipités plus ou moins abondants avec les mêmes sels de métaux lourds que l'urochrome de Thudichum; elle en diffère par son insolubilité complète dans l'éther; de plus, traitée par des acides, elle ne donne pas de produits solubles dans l'éther („red resin“ et „omicholic acid“ de Thudichum). Enfin l'urochrome de Garrod, attaquée par les acides bouillants, donne l'uromélanine, rappelant par là l'urianine de Schunck.

Après avoir revu tous les travaux de Proust à Garrod, comprenant un espace de temps de presque un siècle, nous arrivons

à cette conclusion que la nature chimique des „corps extractifs“ et de la matière colorante — n'a pas été précisée, malgré les laborieuses recherches de tant de chimistes éminents. Quant à „l'urochrome“, personne ne l'a obtenue à l'état pur, et les produits seuls de sa décomposition ont été soumis à l'analyse élémentaire, produits différents, du reste, suivant chaque auteur.

La définition des „corps extractifs“, proposée par Berzélius et soutenue par Schunck, fut insuffisante au point de vue chimique et, au fond, trop étroite, vu la nature chimique si complexe de ces corps énigmatiques. Dans tous les travaux précédents on a trop souvent voulu résoudre ignotum per ignotius.

Une nouvelle lumière a été jetée sur la nature des corps extractifs par S. Bondzyński dans son travail fait en 1897 „sur l'acide oxyprotéique, principe des urines normales, inconnu jusque-là¹⁾).

S. Bondzyński est parti d'un autre point de vue que les chimistes précédents „Si, dit-il, nous laissons de côté l'acide urique, la créatinine, qui ne proviennent pas directement de la destruction de l'albumine, ainsi que les autres corps azotés, trouvés dans les urines soit dans des cas particuliers, soit à l'état normal, mais en quantités minimes, nous devons convenir que le seul dérivé bien connu de la désassimilation des substances albuminoïdes de l'économie, c'est l'urée. Cette notion fut trouvée satisfaisante. Et cependant il suffit de jeter un coup d'oeil sur la formule simple de l'urée pour apercevoir que l'intervalle qui sépare ce corps de l'albumine (la formule de l'albumine ne saurait d'après Lieberkühn être plus simple que $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$) est si considérable que l'urée ne peut être que le produit ultime du processus bien complexe, mais peu connu, de la désintégration de l'albumine. Il nous paraissait indubitable que ce processus devait comprendre toute une série de termes successifs et que l'un de ces termes intermédiaires pouvait être pour ainsi dire saisi et observé“.

Dans cet ordre d'idées S. Bondzyński a soumis des chiens à l'empoisonnement chronique par le phosphore, car cet empoisonnement, qui modifie si profondément les échanges, „trouble justement

¹⁾ S. Bondzyński et R. Gottlieb. Ueber eine bisher unbekannten normalen Harnbestandtheil, die Oxyproteinsäure. Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1897. Nr. 34.

les fonctions d'hydratation et d'oxydation, constituant les phénomènes essentiels de la destruction des matières albuminoïdes¹⁾.

Dans les urines des animaux empoisonnés de la sorte, l'auteur a trouvé un corps inconnu jusque-là, nommé par lui „acide oxyprotéique“, et de plus il a constaté que cet acide est un principe constant de l'urine normale de l'homme et des animaux; l'empoisonnement par le phosphore ne fait qu'augmenter l'élimination de l'acide oxyprotéique¹⁾.

L'acide oxyprotéique contenant du soufre, moins d'azote et surtout moins de carbone, mais plus d'oxygène que l'albumine, est avant tout le produit d'oxydation de la molécule albuminoïde et se rapproche des corps obtenus artificiellement par l'oxydation de l'albumine à l'aide de permanganate de potassium (acide peroxyprotéique de Maly²⁾).

Quelques années après, la question du nouveau produit de la désassimilation de l'albumine fut élargie et approfondie par les travaux de S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek³⁾.

Ces auteurs ont trouvé dans les urines trois acides — savoir les acides alloxyprotéiques, oxyprotéiques et antoxyprotéiques, produits dérivés des albuminoïdes; leur individualité chimique fut précisée par des analyses élémentaires ainsi que par la manière dont ils se comportent envers les acétates de plomb et de mercure.

En analysant les sels alcalino-terreux des acides protéiques obtenus du précipité plombique, j'ai remarqué qu'en les fractionnant, par l'acétate mercurique, les premières fractions enlèvent un corps plus riche en soufre.

Comme le contenu du soufre dans les sels protéiques de mercure ou d'argent augmentait à mesure de l'intensité de leur coloration, l'idée suivante surgit dans mon esprit: le corps riche en soufre n'est-il pas justement la matière colorante, ce pigment fondamental jaune des urines que Thudichum et Garrod ont

¹⁾ „De l'acide oxyprotéique, principe inconnu des urines“, *Przegląd lekarski* (Revue de médecine, Cracovie), Nr. 3 (1897).

²⁾ *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien*. Bd. 91 (1885).

³⁾ S. Bondzyński et K. Panek. De l'acide alloxyprotéique, principe de l'urine normale de l'homme, *Comp. Rend. de l'Acad. des Scien. de Cracovie* 1902.

S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek. Sur un groupe d'acides organiques, contenant du soufre et de l'azote, principes normaux des urines de l'homme. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* Bd. XLVI, p. 83, (1905).

décrit sous le nom d'urochrome, bien qu'aucun de ces auteurs n'ait parlé du soufre contenu dans ce corps?

Pour obtenir l'acide alloxyprotéique incolore et arriver ainsi à sa composition élémentaire stable, j'ai dû enlever par le noir animal le pigment brun bordeaux qui l'accompagnait. A la suite des pertes de substance qu'occasionnait ce procédé, je l'ai remplacé par l'emploi d'acétate cuivrique qui précipitait le pigment ¹⁾.

Toutes les solution d'acides protéiques brun rouge au bout d'un certain temps donnent avec l'acétate de cuivre neutre des précipités floconneux vert gris ou vert brun, plus ou moins abondants; l'acide alloxyprotéique obtenu ensuite du filtrat était presque incolore. De plus, j'ai signalé que le précipité cuivrique exempt de corps xanthiques contenait de l'azote et du soufre et que sa composition: C 36.76%, H 3.56%, N 9.72%, S 2.57%, Cu 20.10%, démontre que ce corps est beaucoup plus riche en soufre que l'acide alloxyprotéique ²⁾.

Dans la découverte des acides protéiques, termes intermédiaires de la désassimilation des substances albuminoïdes, éliminés par l'économie à l'état normal et au cours des maladies, nous trouvons la base de la solution de différents doutes et l'explication des résultats contradictoires auxquels ont abouti les recherches antérieures sur la matière colorante et les corps extractifs urinaires.

Il est aisé d'expliquer quels étaient justement les mélanges d'acides protéiques que les auteurs précédents prenaient pour des corps chimiquement homogènes, si nous appelons l'attention, sur les propriétés de ces acides, de leurs sels alcalins et terreux, sur l'action des dissolvants neutres (surtout de l'alcool et de l'éther), de divers sels (principalement des acétates de plomb et de mercure) ainsi que sur la grande sensibilité de l'urochrome soumise à l'action des acides ou des bases affaiblies.

Dès lors, il devient clair que L. Proust avait les produits de dédoublement des acides protéiques et de l'urochrome. Les „corps extractifs“ de Berzélius ne constituent qu'un mélange de sels alcalins, soit des acides antoxy- et oxyprotéiques, soit de ces mêmes acides avec l'urochrome et l'acide alloxyprotéique.

¹⁾ Le travail de Tichborne (1862) qui décolorait les urines à l'aide de sulfate ammoniacal de cuivre (à l'exemple de M. de Luna) m'était inconnu alors.

²⁾ Zeit. f. physiol. Chem. T. XLVI, p. 103, 111 et 112.

Liebig, qui a répété les expériences de Proust, obtint les mêmes produits de décomposition des corps protéiques que l'auteur français.

Le précipité plombique de Scherer fut constitué par le groupe des acides alloxyprotéiques et de l'urochrome.

Harley, travailla sur un mélange de sels calciques des acides alloxyprotéiques et de l'urochrome.

Le précipité cuivrique de Tichborne contenait l'urochrome, les corps xanthiques et le phosphate de cuivre.

Lehmann, Scharling et Marcet ont recherché les corps solubles dans l'éther ou dans l'éther additionné d'alcool absolu. Ces corps qu'on trouve toujours associés aux sels d'acide alloxyprotéique contiennent de l'azote, mais sont exempts de soufre; ils donnent des sels alcalino-terreux insolubles dans l'alcool, mais solubles dans l'eau, et des précipités insolubles avec les acétates de mercure et de plomb et l'azotate d'argent¹⁾.

Ces mêmes acides, indéterminés jusqu'à présent, se trouvaient dans „l'uriane“ de Schunck, corps soluble dans l'éther et obtenu du précipité plombique.

„L'uriane“ du même auteur constitue un mélange d'urochrome, d'acides alloxyprotéiques et d'hydrates de carbone, dont la présence est signifiée par le peu d'azote contenu dans ce corps²⁾.

¹⁾ S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek. Compt. Rend. de l'Acad. des Scien. de Cracovie, v. XLV, p. 451, et Zeitsch. f. phys. Chem. v. XLVI, p. 107.

²⁾ Afin de purifier „l'uriane“, Schunck traitait l'acide libre par l'oxyde mercurique et le mercure métallique, pour débarrasser les liqueurs de l'acide chlorhydrique. Il observa qu'il se formait alors un précipité organique dont il a séparé le mercure par l'hydrogène sulfuré. Le filtrat concentré, additionné d'une grande quantité d'alcool déposa un précipité gélatineux („gelatinous deposit“), soluble dans l'eau. La solution aqueuse fut précipitée par l'acétate de plomb. Après avoir séparé la première fraction jaune foncé, l'auteur a obtenu un second précipité plombique, en ajoutant au filtrat une grande quantité d'alcool.

La seconde fraction plombique lavée et séchée donna à l'analyse la composition suivante:

C — 20.4%; H — 2.55%; N — 3.59%; O — 20.65%; Pbo — 52.84%.

Schunck n'a pas soupçonné la présence du soufre dans son corps qu'on doit considérer comme le produit de décomposition de l'acide alloxyprotéique ou comme l'acide même souillé d'impuretés. On peut s'en convaincre en comparant la composition élémentaire du corps de Schunck (calculé exempt de plomb) avec l'acide alloxyprotéique (calculé de son sel d'argent).

Thudichum se servit dans son travail de méthodes trop variées pour obtenir des corps homogènes.

Les extraits étherés de sirops urinaires, acidifiés par l'acide chlorhydrique, contenaient de même que chez Lehmann, Scharling, Marcet et Schunck des corps acides azotés, mais privés de soufre, comme il a été dit ci-dessus.

En précipitant l'extrait urinaire par l'acétate de plomb ammoniacal, l'acétate de mercure ou le chlorure mercurique ¹⁾. Thudichum obtenait un mélange de sels basiques, principalement d'acides alloxyprotéiques et d'urochrome. „L'uropittine“, „l'acide omicholique“ et „l'uromélanine“ de l'auteur sont des produits dérivés des acides protéiques.

Enfin Garrod, qui sépara l'urochrome de l'urobiline en saturant l'urine par le sulfate d'ammoniaque, avait dans ses extraits alcooliques non seulement la matière colorante jaune, mais aussi entre autres, les sels alcalins des acides antoxy- et oxyprotéiques ²⁾.

Ainsi nous arrivons à cette conclusion: „la résine rousse et la substance noire particulière“ de L. Proust, „les corps extractifs“ de Berzélius, „färbender Extractifstoff“ de Lehmann, „l'oxyde d'omichmyle“ (privé d'acide hippurique) de Scharling, „les principes immédiats“ de Marcet, „le pigment urinaire“ de Sche-

Le corps de Schunck		Acide alloxyprotéique
C	43·24 ⁰ / ₀	41·24 ⁰ / ₀
H	5·41 „	5·70 „
N	7·60 „	13·55 „
S	—	2·19 „
O	43·75 „	37·23 „

Le chimiste anglais, étonné de la richesse d'azote dans le corps analysé ne l'a pas rapporté au groupe de „corps extractifs“, en général pauvres en azote.

„From the unusually large amount of nitrogen yielded by this analysis, it must be included that the oxide of Hg took up some substance differing in composition from the extractive matters, probably a product of decomposition of the latter“. (Proceed. of Royal society, v. XVI, p. 122).

¹⁾ p. 782.

²⁾ G. Klemperer pour obtenir l'urochrome suivit la méthode de Garrod avec cette modification, qu'il décolorait les urines par le noir animal; le noir lavé et séché fut extrait par l'alcool. L'extrait alcoolique du colorant fut traité d'après Garrod. Le pourcent d'azote (4·2⁰/₀) que Klemperer trouve dans l'urochrome fait supposer qu'il a eu entre les mains un mélange de pigments congénères de l'urobiline qui contient presque la même quantité d'azote (4·17⁰/₀). Berl. Klin. Wochenschr. (1903) v. 40, p. 313.

rer, „l'urohématine“ d'Harley, le „normal urine pigment“ de Tichborne, „l'urian“ et „l'urianine“ de Schunck, enfin „l'urochrome“ de Thudichum et celle de Garrod, toute cette nomenclature ne définit en somme que les divers mélanges des mêmes corps, à savoir des acides protéiques ou des produits qui en dérivent par l'action des acides minéraux, de la chaleur, du temps et de l'oxygène atmosphérique.

Il est évident d'après l'historique de la question que les chimistes apercevaient un lien étroit entre la matière colorante jaune et les „corps extractifs“, qui — selon eux — possédaient le pouvoir colorant et colorigène des urines.

Mais la notion de „corps extractifs“ a été délaissée en chimie biologique comme trop aléatoire et indéfinie, et ce n'est qu'après les recherches de S. Bondzyński et de ses collaborateurs sur les acides protéiques qu'elle reprend une signification chimique précise.

C'est en établissant la quantité de soufre dans l'acide alloxyprotéique que j'ai démontré l'existence d'une matière colorante jaune, riche en soufre, ayant des analogies frappantes avec l'urochrome de Thudichum et de Garrod¹⁾.

Cette matière colorante est éliminée par l'économie en même temps que les acides protéiques incolores, en constituant ainsi un bloc de produits congénères — „substances extractives“ d'autrefois — dérivés des différents termes de la désintégration des substances albuminoïdes.

J'ai donné une description abrégée de la matière colorante jaune dans le travail précédent²⁾ tout en gardant le nom primitif de „l'urochrome“, proposé par Thudichum.

Le travail actuel fut entrepris pour établir la composition élémentaire de certains sels de l'urochrome ainsi que ceux du pigment libre, pour en connaître les propriétés et certains produits de son doublement; dès lors, en m'appuyant sur ces notions acquises, j'ai déterminé quels sont les rapports de l'urochrome avec l'urobiline.

¹⁾ S. Bondzyński, S. Dombrowski et K. Panek. *Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie* v. XLV. p. 445—454, ainsi que *Zeitschr. f. phys. Chem.*, v. XLVI. p. 100—110.

²⁾ Les mêmes. *Comp. Rend. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie*, v. XLV, p. 454—457, ainsi que *Zeitschr. f. phys. Chem.*, v. XLVI, p. 110—114.

et par là même avec le pigment du sang et j'en ai calculé les quantités éliminées par l'économie.

II. Partie expérimentale.

A) Recherches préliminaires.

Comme je l'ai démontré précédemment¹⁾, l'urochrome est précipité à froid par l'acétate de cuivre. Au bout d'un certain temps (24 heures suffisent), ce réactif fait naître dans les solutions colorées des sels alcalins et alcalino-terreux des acides protéiques, un précipité floconneux vert gris ou vert brun qui enlève l'urochrome, tout en laissant en dissolution les acides protéiques.

Mais le mode d'obtention de l'urochrome des solutions brun foncé d'acides alloxyprotéiques, (savoir: ces acides protéiques que précipite le sous-acétate de plomb), aboutit à un rendement insuffisant de substance pure, afin de pouvoir en préparer certains sels et l'urochrome libre en quantité nécessaire pour faire une série d'analyses élémentaires.

Pour obtenir l'urochrome purifiée en plus grande quantité, j'en ai examiné de plus près les précipités cuivriques. J'ai déterminé particulièrement la quantité d'azote d'urochrome, de corps xanthiques, précipités en partie par l'acétate cuivrique avec la matière colorante jaune; j'ai trouvé ensuite le moyen de débarrasser cette dernière des corps puriques qui l'accompagnent; de plus, j'ai fait voir la manière dont se comporte le soufre contenu dans l'urochrome à l'égard des acides et des alcalis ainsi que la manière dont il se répartit en soufre „facilement détachable“ autrement dit „noircissant les sels de plomb“, et en soufre éthérifié. — combiné à l'état d'acide sulfurique; — enfin, je me suis convaincu que l'urochrome se comportait par rapport à l'acétate de cuivre différemment, suivant qu'on la précipitait soit des urines fraîches, soit des sirops urinaires, concentrés dans le vide.

Après avoir fait ces recherches préliminaires, il a été possible de préciser, quelles étaient les conditions qui permettaient d'obtenir l'urochrome en quantité suffisante et à l'état le moins modifié.

Tout d'abord, on a déterminé comment est reparti quantitative-

¹⁾ Comp. Rend. de l'Acad. d. Sc. à Cracovie, Vol. XLV, p. 429, ainsi que Zeitsch. f. phys. Chem., vol XLVI, p. 83.

ment l'azote de l'urochrome et celui des corps puriques dans les précipités de cuivre, obtenus des sirops urinaires. Voici la méthode employée:

10 l. d'urine normale de l'homme, concentrée dans le vide à l'état de sirop, privée de ses principaux sels et d'une grande partie d'urée par cristallisation, sont précipités par l'acétate de baryum en petit excès et par de la baryte en quantité suffisante pour alcaliniser le liquide. Le filtrat, après neutralisation à l'aide d'acide acétique, est amené à un volume déterminé.

Pour le dosage, la quantité prélevée de l'extrait urinaire correspondait toujours à 1000 emc. d'urine primitive.

1) Une portion de liquide additionnée d'acétate de cuivre à froid déposa après 48 h. un précipité floconneux, vert gris, contenant de l'urochrome ainsi que des corps xanthiques. Le précipité recueilli sur un filtre durci, lavé soigneusement, fut introduit dans un ballon de Kjeldhal et détruit à chaud à l'aide d'acide sulfurique fumant et de sulfate de potassium pour doser l'azote.

2) La liqueur filtrée du précipité précédent, obtenu à froid, déposa un nouveau précipité cuivrique, étant chauffé au bain-marie.

3) Dès lors, j'ai voulu vérifier, si le précipité réuni, obtenu directement de l'extrait urinaire par l'acétate de cuivre à chaud, contenait une quantité d'azote plus ou moins égale à la somme des deux dosages d'azote faits dans les expériences précédentes.

4) Dans l'extrait urinaire contenant des corps xanthiques, leur azote fut dosé à l'aide de deux méthodes différentes: par l'azotate d'argent en liqueur ammoniacale (méthode de Camerer, modifiée par Arnstein¹⁾ et par le sulfate cuivreux (méthode de Krüger et de Wulff²⁾).

Comme l'acétate de cuivre a précipité à froid une partie des corps xanthiques avec de l'urochrome, la quantité d'azote dosée dans ce précipité représentait la somme d'azote urochromique et purique. Pour les doser séparément, je me suis appuyé sur les propriétés suivantes de l'urochrome cuivrique fraîchement précipité: elle se dissout facilement dans l'ammoniaque faible et n'est pas

¹⁾ Huppert, Analyse des Harns. p 817 et 834. (1898).

Robert Arnstein. Ueber Bestimmung der Xanthinbasen in Harn. Zeitschr. f. phys. Chem. vol. 23, p. 417.

²⁾ Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XX, p. 176.

reprécipitée par le nitrate d'argent en liqueur ammoniacale, qui enlève — comme on le sait — totalement les corps xanthiques.

A cet effet, on a ajouté de l'acétate de cuivre à froid à la quantité d'extrait urinaire répondant à 1000 cmc. d'urine normale. Le dépôt recueilli après 48 h. étant broyé dans l'ammoniaque affaiblie, la liqueur ammoniacale contenait le composé cuivrique de l'urochrome et peu de corps xanthiques dont la majeure partie resta dans le résidu insoluble du dépôt en question. Ne séparant pas la liqueur du résidu, le tout a été additionné de 20 cmc. de nitrate d'argent ammoniacal et laissé déposer à l'abri de la lumière.

Le précipité des composés insolubles des corps xanthiques, recueilli sur un filtre de Munktel, lavé et introduit ensuite dans un ballon de Kjeldhal, fut délayé dans un peu d'eau et chauffé avec l'oxyde de magnésium, pour en chasser les dernières traces d'ammoniaque. Après avoir détruit la substance organique par l'acide sulfurique fumant avec addition de sulfate de potassium, on a procédé au dosage d'azote comme d'ordinaire.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus:

TABLEAU I.

Azote en grammes, rapporté à 1000 cem. d'urine.

1	2	3	4		5
Précipité, obtenu par l'acétate de cuivre à froid	Précipité, abandonné à chaud par la liqueur, séparée du résidu précédent	Précipité réuni, l'extrait uri- naire étant chauffé im- médiatement avec l'acétate de cuivre	Quantité totale des corps xanthiques de l'extrait urinaire défé- qué par la baryte et l'acétate de baryum		Corps xanthiques contenus dans le précipité cuivrique Nr. 1
			Méthode de		
			a) Camerer- Arnstein	b) Krüger et Wulff	
0.0229	0.0172	0.0264	0.0115	0.0231	0.0074

Les nombres de ce tableau mènent aux conclusions suivantes:

a) la quantité d'azote de l'urochrome peut être calculée en déduisant de l'azote contenu dans le précipité cuivrique brut (rubrique 1-ère) l'azote des corps xanthiques (rubrique 5-ème). Cette quantité monte à 0.0155 gr. d'azote pour 1000 cmc. d'urine;

b) la détermination d'azote de la totalité des corps xanthiques,

restés dans l'extrait urinaire après défécation par la baryte et l'acétate de baryum, donne des résultats différents, suivant la méthode employée pour précipiter ces corps. En effet, le précipité cuivreux obtenu par la méthode de Krüger et Wulff contient plus d'azote que le précipité argentique de Camerer et Arnstein. Cela provient de ce que le réactif cuivreux (sulfate de cuivre et bisulfite de soude) précipite totalement les corps xanthiques et en outre l'urochrome en majeure partie. Si on déduit donc de la quantité d'azote contenue dans les précipités cuivreux de Krüger et Wulff (rubrique 4-ème) l'azote purique du précipité argentique des corps xanthiques (rubrique 4-ème a), la différence, savoir 0.0116 gr., ne détermine que l'azote urochromique; il est encore évident que la même quantité d'urine précipitée par l'acétate de cuivre à froid donne 0.0039 gr. d'azote urochromique de plus que celle précipitée par le réactif cuivreux de Krüger et Wulff;

c) la comparaison des rubriques 4-ème et 5-ème nous montre que l'acétate de cuivre ne précipite qu'une partie des corps puriques, contenus dans l'extrait urinaire. Le rapport de l'azote purique du précipité cuivrique brut d'urochrome à l'azote total de ce même précipité (rubrique 5-ème et 1-ère) atteint à peu près un tiers $\left(\frac{0.0074}{0.00229} \right)$;

d) enfin, on voit (d'après la 2-ème rubrique) que la liqueur séparée du précipité cuivrique obtenu à froid donne un nouveau résidu, en la chauffant au bain-marie. Cependant, si l'extrait urinaire au lieu d'être précipité successivement à froid et à chaud se trouve d'emblée chauffé avec l'acétate de cuivre, le dépôt qui apparaît contient moins d'azote (3-ème rubrique) que les deux fractions cuivriques précédentes (rubriques 1-ère et 2-de). Cela s'explique par l'instabilité de l'urochrome: l'acétate de cuivre à froid la précipite à l'état peu modifié, tandis que le même réactif à chaud oxyde et ne précipite l'urochrome que partiellement.

Les recherches ci-dessus démontrent la manière dont est réparti l'azote entre l'urochrome et les corps xanthiques, qui composent les précipités cuivriques, obtenus des extraits urinaires.

Après quoi, il fallait examiner, comment se comporte l'azote de l'urochrome dans le cas où les extraits urinaires subissent une préparation ultérieure, pour en obtenir les sels alcalino-terreux des acides protéiques; car on pouvait s'attendre à ce que, dans ces conditions,

la quantité des corps xanthiques diminuât bien plus, qu'en employant la méthode précédente d'après laquelle l'urine, débarrassée de ses principaux sels ainsi que de la majeure partie d'acide urique, avait été traitée immédiatement par l'acétate de cuivre.

A cet effet, on a ajouté de l'acide sulfurique dilué à un volume connu d'extrait urinaire (employé dans les expériences précédentes) jusqu'au léger virement au bleu du papier rouge de Congo, en étendant ensuite la liqueur de 2 à 3 volumes d'alcool. Le dépôt des sulfates alcalins une fois filtré et lavé par l'alcool affaibli, on dilue les liqueurs alcooliques de deux à trois volumes d'eau, en y ajoutant ensuite de la baryte; l'excès de la baryte est éliminé par l'acide carbonique; le liquide filtré et concentré dans le vide à l'état de sirop est épuisé par un mélange d'alcool et d'éther (2:1) pour en extraire l'urée. Le résidu, qui contient les sels de baryum des acides protéiques, repris plusieurs fois par l'alcool à chaud, est ensuite dissous dans l'eau; 200 cmc. de cette solution répondent à 2 litres d'urine primitive. J'y ai déterminé la quantité d'azote, enlevée par l'acétate de cuivre successivement à froid, puis à chaud, ainsi que l'azote des corps xanthiques contenus dans cette solution.

TABLEAU II.

Azote en grammes, rapporté à 1000 cmc. d'urine.

1	2	3
Précipité par l'acétate de cuivre à froid	Précipité obtenu à chaud de la liqueur séparée du dépôt précédent	La totalité des corps xanthiques, contenus dans le sirop barytique (méthode de Camerer-Arnstein)
0.0101	0.0059	0.0071

Les nombres d'azote trouvés conduisent aux conclusions suivantes:

1) Lorsqu'on prépare les sels de baryum des acides protéiques, en passant par le „sirop urinaire barytique“, l'urochrome se trouve entraînée par les précipités que fait naître la baryte et en conséquence sa quantité diminue; si l'on retranche de la quantité totale d'azote enlevé par l'acétate de cuivre à froid (rubrique 1-ère) le tiers qu'on peut rapporter aux corps xanthiques¹⁾, on obtiendra

¹⁾ p. 794.

0.0067 gr. d'azote urochromique, c'est-à-dire à peu près la moitié du nombre trouvé antérieurement dans le même sirop urinaire simple ¹⁾).

2) On doit attribuer à la même cause la diminution parallèle de la quantité d'azote obtenu à chaud de la liqueur cuivrique, séparée du précipité de l'urochrome.

3) La quantité totale des corps xanthiques diminue, en passant de l'extrait urinaire simple au „sirop barytique“, d'où résulte que le précipité cuivrique de l'urochrome, obtenu du dernier sirop, contient aussi moins de corps xanthiques. Il est donc utile, pour préparer le composé cuivrique de l'urochrome, exempt de corps xanthiques, d'obtenir les sels alcalino-terreux des acides alloxyprotéiques, afin d'enlever ensuite de leurs solutions la matière colorante à l'aide d'acétate de cuivre, bien que ce procédé occasionne des pertes de substance.

Dans toutes ces recherches sur la répartition de l'azote dans les précipités cuivriques, on a employé les urines fraîches, concentrées dans le vide à la température de 50°.

L'influence de la concentration elle-même sur la quantité d'urochrome pouvait être démontrée par le dosage de l'azote, effectué dans le même volume d'urine soit fraîche, soit concentrée.

Des volumes égaux (400 cme.) d'urines provenant de deux cas de fièvre typhoïde ont été déféqués par la baryte et l'acétate de baryum. Les liquides filtrés, neutralisés avec de l'acide acétique, furent traités par l'acétate de cuivre à froid, ajouté dans un cas à l'urine fraîche, dans l'autre — après l'avoir concentrée dans le vide. Après quoi, on a déterminé l'azote des précipités cuivriques.

TABLEAU III.

Azote en grammes (les nombres sont rapporté à 100 cme.)

Précipité cuivrique obtenu de l'urine fraîche, privée de ses principaux sels	Précipité cuivrique obtenu de l'urine déféquée et concentrée dans le vide
1-er cas 0.0168	0.0077
2-ème „ 0.0142	0.007

¹⁾ p. 793.

Il est donc évident, d'après les nombres obtenus, que l'évaporation elle-même dans le vide n'est pas sans influence sur les solutions urochromiques, car l'acétate de cuivre enlève moins de matière colorante après concentration de l'urine que dans le cas d'urines fraîches, non concentrées.

Les résultats de ces investigations, résumés dans les trois tableaux ci-dessus, permettent d'établir plusieurs conditions, auxquelles doit se soumettre le mode le mieux approprié pour obtenir l'urochrome.

Le réactif caractéristique de précipitation par rapport à l'urochrome est donc l'acétate de cuivre à froid, car *ceteris paribus* il enlève plus d'urochrome et moins de corps xanthiques que le réactif cuivreux de Krüger et Wulff (sulfate de cuivre et bisulfite de soude); de plus, les précipités que fait naître le réactif cuivreux sont toujours souillés par de l'acide sulfurique (ce qui a été démontré par Krüger¹⁾ et cela empêcherait évidemment de déterminer la quantité de soufre dans l'urochrome qui est elle-même un corps sulfuré.

En outre, les composés cuivriques de l'urochrome, à peu près exempts de corps xanthiques, peuvent être obtenus des sels alcalino-terreux des acides protéiques, bien que cette méthode donne lieu à des pertes considérables en matière colorante, à la suite de la concentration des liquides et de la transformation des acides protéiques libres en leurs sels de baryum par l'action de la baryte en excès.

B) Procédés permettant d'obtenir l'urochrome.

Les recherches préliminaires sur la répartition de l'azote dans les précipités cuivriques de l'urochrome permettent d'étudier critiquement les procédés par lesquels je l'ai déjà obtenue ainsi que de déterminer les conditions auxquelles doit répondre la méthode la plus conforme aux propriétés de l'urochrome qui se prête si facilement à l'influence des agents chimiques ou physiques.

¹⁾ M. Krüger. Ueber die Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. vol. XVIII, p. 351.

Dans le travail précédent¹⁾, ainsi qu'au cours du travail actuel, j'obtenais le composé cuivrique d'urochrome par deux procédés, employés auparavant pour préparer les sels calciques des acides protéiques.

Premier procédé.

a) L'urine déféquée par le lait de chaux et la baryte et privée ainsi des acides phosphoriques, sulfuriques et d'acide urique²⁾, débarrassée ensuite de l'excès de terres alcalines à l'aide d'acide carbonique, fut évaporée dans le vide à l'état de sirop, dont on a éliminé par cristallisation et concentration successives la majeure partie de chlorures et d'urée; le sirop résiduel repris par un mélange d'alcool et d'éther (2:1) — pour extraire le reste de l'urée — dissous ensuite dans l'eau, fut précipité par le sous-acétate de plomb qui enlève le groupe des acides alloxyprotéiques et l'urochrome. Du précipité plombique, on obtenait par le procédé connu³⁾ les sels de calcium ou de baryum des acides mentionnés, exempts de chlore. Leur solution, additionnée d'acétate de cuivre à froid, dépose le composé cuivrique d'urochrome; le dépôt lavé et séché fut ensuite analysé.

b) Pour obtenir le précipité cuivrique d'urochrome en quantité plus abondante, j'évitai l'évaporation dans le vide de l'urine (déféquée par la chaux et la baryte); mais j'ajoutai directement à la liqueur (neutralisée par l'acide acétique) de l'acétate de cuivre qui donnait lieu à un précipité vert grisâtre, contenant la matière colorante.

Second procédé. On évite l'emploi de la baryte et de la chaux. L'urine est d'abord évaporée dans le vide, puis on en sépare sur-le-champ un abondant précipité cristallin des principaux sels et de l'urée. Le sirop urinaire acidifié par l'acide sulfurique dilué jusqu'au virement bleu du papier imprégné de rouge de Congo, est additionné d'un volume double ou triplé d'alcool fort. La liqueur alcoolique acide, séparée des sulfates alcalins et étendue ensuite de 2 à 3 volumes d'eau, est alcalinisée avec de la baryte, dont l'excès

¹⁾ Comp. Rend. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, vol. XLV, p. 431 et 439, ainsi que Zeitschr. f. phys. Chem. vol. XLVI, p. 85 et 93.

²⁾ Byasson. Journal de Pharm. et de Chimie. vol. VI. p. 20 (1882).

E. D. Baftalowskij. Jahresb. f. Thierch. (1888), p. 128.

M. Chr. Geelmuyden. Zeitschr. f. anal. Chem. vol. 31, p. 166.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. vol. XLVI, p. 101.

est immédiatement précipité à l'aide d'acide carbonique. On concentre le filtrat dans le vide à l'état de sirop épais, dont on sépare encore par refroidissement et cristallisation réitérés des chlorures et de l'urée; ensuite, ce sirop, précipité par l'alcool fort, donne un résidu poisseux contenant les sels de baryum des acides protéiques. Ce sirop, nommé „barytique“, sert à la préparation de l'urochrome, soit qu'on la précipitât directement par l'acétate de cuivre à froid, soit qu'on en obtînt d'abord les sels purifiés alcalino-terreux des acides du groupe alloxyprotéique pour les employer ensuite à la préparation de l'urochrome cuivrique.

On a fait usage pour analyses élémentaires des composés cuivriques d'urochrome, obtenus des sels alloxyprotéiques, privés de chlore et préparés à l'aide des deux procédés décrits ci-dessus (c'est-à-dire sans emploi d'hydrogène sulfuré).

À côté des composés cuivriques, on a analysé d'autres sels d'urochrome.

Préparation des sels de calcium, de baryum et d'argent de l'urochrome, ainsi que de l'urochrome libre.

Sel de calcium.

Le précipité cuivrique brut de l'urochrome, obtenu directement de l'urine déféquée par la chaux et la baryte (premier procédé *b*), lavé soigneusement, fut délayé dans de l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré à la température de 50°. La liqueur filtrée, brun rougeâtre, fut totalement privée d'hydrogène sulfuré, en la chauffant légèrement au bain-marie dans le vide et en la faisant traverser par un courant d'acide carbonique.

Cette liqueur, fortement acide au papier de tournesol, contenait 1.2 gr. de chlore (calculé comme chlorure de sodium) cependant, sans démontrer au papier rouge de Congo la présence de l'acide chlorhydrique libre; la liqueur contenait 16 gr. de résidu fixe et 0.68 gr. de matières minérales.

Quand on alcalinise la liqueur acide avec de l'eau de chaux, sa couleur de brun rougeâtre tire sur le brun; en séparant l'excès de chaux par l'acide carbonique et en concentrant le liquide dans le vide, on obtient un résidu poisseux, brun cerise, qui, laissé à l'air pendant un certain temps se trouble et se couvre d'écailles noirâtres; l'alcool ajouté en excès fait naître un précipité amorphe, flo-

conneux de sel calcique et se colore lui-même en jaune rouge; recueilli sur le filtre et lavé à l'alcool, on en obtint à l'état sec plus de 9 gr. Exempt de corps xanthiques (retenus probablement avec une partie de la matière colorante par le sulfure de cuivre), ce précipité contenait cependant une assez forte proportion de chlore à l'état de chlorure de calcium, qu'on a pu en extraire par dissolution du sel urochromique brut dans de l'eau, et par précipitation par l'alcool, répétées successivement plusieurs fois. De la sorte, le sel séché était prêt à l'analyse élémentaire.

Sel d'argent.

Le sel de calcium de l'urochrome, obtenu à l'état brut d'une plus grande quantité d'urine, a été employé pour la préparation du sel d'argent. A cet effet, on ajoute au sel calcique, dissous dans un peu d'eau, une solution saturée d'azotate d'argent en quantité suffisante pour enlever le chlore, après quoi le filtrat est additionné d'alcool jusqu'au moment où apparaît un léger trouble. A la liqueur alcoolisée, exempte de chlore, on ajoute un excès de solution concentrée d'azotate d'argent qui fait naître un précipité abondant, amorphe et floconneux. Ce précipité est séparé de l'azotate de calcium à l'aide de lavages successifs par l'alcool à 40°, 60°, 90° centésimaux, par l'alcool absolu et l'éther. Le sel d'argent de l'urochrome obtenu de la sorte présente à l'état sec le quart du poids du sel calcique employé.

Urochrome libre.

Les difficultés qui accompagnent la préparation du sel d'argent de l'urochrome en plus grande quantité ont empêché d'obtenir l'urochrome libre de son sel d'argent. Pour atteindre autrement ce but on s'est servi du composé cuivrique de l'urochrome, obtenu des sels calciques purifiés du groupe des acides alloxyprotéiques qui ont été préparés par le second procédé (sans emploi de baryte et de chaux).

Comme nous l'avons déjà dit¹⁾, après avoir enlevé le cuivre au moyen de l'hydrogène sulfuré du composé cuivrique de l'urochrome,

¹⁾ p. 799.

la liqueur séparée du sulfure cuivrique fut concentrée sous pression réduite à la température de 40—45° dans un courant d'acide carbonique; le sirop est repris ensuite par l'alcool à 90° centésimaux qui dissout la matière colorante jaune et laisse un dépôt floconneux, contenant une assez forte proportion de résidu minéral. Lorsque à la liqueur alcoolique — couleur saturée de jaune — on ajoute trois à quatre volumes d'éther, il s'en sépare un précipité jaune, floconneux, amorphe, pendant que le liquide prend une coloration jaune paille. On recueille le précipité sur un filtre durci, on l'en sépare à l'état humide pour le sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique; ainsi, l'urochrome libre, séchée et pulvérisée, se présentant sous la forme d'une poudre orange, est prête à l'analyse.

La quantité d'urochrome libre, obtenue de la sorte de 100 l. d'urine variait de 0·5 à 0·7 gr.

Tous les sels urochromiques et l'urochrome même, destinés à l'analyse, ont été desséchés jusqu'au poids constant sur de l'acide sulfurique dans l'appareil de H. Meyer, à la température de 50° à 55°.

Les tableaux suivants donnent la composition de ces substances:

TABLEAU IV.

Composés cuivriques de l'urochrome, préparés sans emploi d'hydrogène sulfuré par le premier procédé (I a) [l'urine concentrée et traitée par la baryte et la chaux].

	Urines normales		Urines pathologiques			
			Jaunisse		Fièvre typhoïde	
	%	%	%	%	%	%
C		36·76 ¹⁾				
H		3·56				
Az	9·01	9·72	11·95	Soufre noircissant les sels de plomb	12·59	Soufre noircissant les sels de plomb
S	1·81	2·57	1·85	0·82; 0·73	2·34	0·91
Cu	21·64	21·38				

¹⁾ Analyse publiée dans le Zeitsch. f. Phys. Chem., vol. XLVI, p. 112.

TABLEAU V.
Sels d'argent et de calcium, préparés par le procédé I b.

	Sel de calcium A %	Sels d'argent			Acide libre calculé du sel d'argent C %	
			B %	C ²⁾ %		
C	36.10	C		22.56; 22.66	C	44.75
H	4.41	H		2.45; 2.40	H	5.78
Az	6.82	Az	4.16	4.03	Az	8.05
S	2.25	S	1.12; 1.13	1.35	S	2.25
Cu	13.99	Ag	52.08	50.06	O	39.17

TABLEAU VI.
Urochrome libre, préparée par le procédé II (sans emploi de chaux et de baryte).

	A %	B %
C	45.32	43.42
H	5.26	5.33
Az	9.49	10.78
S	5.59	5.89
O	34.34	34.58

En comparant les nombres contenus dans les tableaux V et VI, nous constatons de fortes variations du pourcent de soufre dans les préparations de l'urochrome, obtenus par ces divers procédés. Ainsi, quand on a traité l'urine fraîche ou concentrée par la baryte et la chaux (premier procédé *a* et *b*), le pourcent de soufre dans les sels de calcium et d'argent et en conséquence dans l'urochrome libre diminue et égale presque la moitié du pourcent de soufre dans l'urochrome libre, obtenue sans emploi de ces bases alcalino-terreuses (second procédé).

C) Nature du soufre dans la molécule de l'urochrome.

Cette constatation a été le point de départ des recherches sur la nature du soufre dans la molécule urochromique.

²⁾ Préparé du sel calcique A.

Déjà, dans le travail précédent¹⁾ on a remarqué que les acides bouillants séparaient le soufre de l'urochrome à l'état d'hydrogène sulfuré et les alcalis concentrés le faisaient à froid à l'état de sulfures alcalins. Les variations du pourcent de soufre dans les analyses élémentaires de l'urochrome ont conduit à la détermination quantitative du soufre qui s'y trouve légèrement lié („soufre détachable“), ainsi que de celui, qui possédait un autre état chimique, savoir: le soufre comme acide sulfurique conjugué („soufre éthérifié“).

A cet effet, j'ai préparé un composé cuivrique brut de l'urochrome de 180 l. d'urines normales, précédemment concentrées et traitées par la baryte et la chaux pour en séparer les phosphates, les sulfates et les urates en majeure partie. Au sirop urinaire traité de la sorte, on a ajouté de l'acétate de cuivre à froid pour en recueillir après un délai de deux jours un précipité vert gris d'urochrome cuivrique dont la quantité à l'état sec s'éleva à 37 gr. (précipité A). Ce précipité contenait, en outre, des corps xanthiques et une certaine quantité de chlore.

Le filtrat cuivrique, chauffé au bain-marie, déposa après un certain temps une petite quantité (environ 2 gr.) d'un précipité brun foncé (précipité B).

J'ai déterminé parallèlement dans les deux précipités obtenus de la sorte: l'azote total, le soufre total, le „soufre facilement détachable“ ou „noircissant les sels de plomb“ et le soufre à l'état d'acide sulfurique.

En outre, dans le précipité A, j'ai dosé la quantité d'azote des corps xanthiques ainsi que la quantité de ces derniers, qui passent dans la liqueur ammoniacale avec l'urochrome cuivrique.

Pour doser le „soufre facilement détachable“ je me suis servi de la méthode de Mörner, employée par lui dans ses recherches sur la nature du soufre dans les „corps protéiques“²⁾.

Quant à l'azote purique total du précipité cuivrique, on l'a déterminé par le procédé décrit déjà ci-dessus³⁾; et pour l'azote des corps xanthiques extraits par l'ammoniaque affaiblie de ce même précipité, on l'a séparé à l'aide d'azotate d'argent ammoniacal.

¹⁾ Compt. Rend. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, vol. XLV, p. 456, ainsi que Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XLVI, p. 112.

²⁾ K. A. H. Mörner. Kenntniß der Bindung des Schwefels in den Protein-stoffen. Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XXXIV, p. 210 et 211.

³⁾ p. 793.

TABLEAU VII.

	A z o t e			S o u f r e		
	total	total des corps xanthiques, contenus dans le précipité cuivrique	des corps xanthiques, présents dans l'extrait ammoniacal de l'urochrome	total	facilement détachable (noircissant les sels de plomb)	à l'état d'acide sulfurique ¹⁾
	0/o	0/o	0/o	0/o	0/o	0/o
Précipité A (précipité cuivrique brut de l'urochrome)	1) 15·264	5·535	0·799	3·575	2·17	0·36
	2) 15·131					
Précipité B (obtenu à chaud du filtrat cuivrique accompagnant le précipité A)	11·89			2·44	0·638	

Comme le composé cuivrique de l'urochrome se dissout facilement dans l'ammoniaque diluée et peut être reprécipité de sa solution ammoniacale après l'avoir neutralisée par l'acide acétique, j'ai voulu constater, si l'ammoniaque ne sépare pas de soufre à l'état de sulfure à l'instar des alcalis fixes, et par conséquent n'influe pas sur le pourcent de soufre dans l'urochrome.

J'ai opéré de la manière suivante:

Le précipité cuivrique brut de l'urochrome, desséché, fut broyé dans un mortier avec de l'ammoniaque affaiblie; on a repris le résidu par l'ammoniaque jusqu'au moment, où des traces seules d'urochrome cuivrique passèrent en solution. C'est ici qu'on a pu remarquer que le précipité cuivrique de l'urochrome à l'état sec se dissolvait dans l'ammoniaque plus difficilement qu'à l'état frais. Les liqueurs ammoniacales filtrées, acidifiées par l'acide acétique, déposèrent un précipité brun foncé; on l'a lavé, séché et pesé (sa quantité constituait 20% du précipité brut employé); il ne contenait ni chlore, ni corps xanthiques. Le résidu insoluble dans l'ammoniaque fut lavé et séché pour déterminer la quantité de soufre.

¹⁾ On a bouilli le précipité cuivrique avec l'acide chlorhydrique, additionné de chlorure stanneux.

Finalement, les précipités cuivriques tant solubles qu'insolubles dans l'ammoniaque, délayés dans de l'eau, furent décomposés à la température de 50° par l'hydrogène sulfuré, chassé ensuite du filtrat par un courant d'acide carbonique et sous pression réduite; le liquide, concentré dans le vide à l'état de sirop, fut repris par de l'alcool méthylique. La liqueur alcoolique, chargée de matière colorante jaune, après addition de 2 à 3 volumes d'éther, déposa un précipité jaune amorphe, floconneux. Ces corps, une fois séchés et ramenés à l'état de poudre jaune, ont été analysés.

Le tableau suivant contient les résultats de ces analyses:

TABLEAU VIII.

	Soufre total	
	composé cuivrique %	substance libre %
Précipité cuivrique soluble dans l'ammoniaque	4.22	6.75
Résidu cuivrique insoluble dans l'ammoniaque	2.08	4.10

Les nombres compris dans les tableaux VII et VIII conduisent à cette conclusion que le précipité cuivrique brut de l'urochrome, obtenu directement des extraits urinaires contient près de 68% de soufre facilement détachable par rapport au soufre total (après déduction de la petite quantité de soufre à l'état d'acide sulfurique). Ce soufre se détache par l'action des alcalis bouillants en présence de l'acétate de plomb à l'état de sulfure de plomb. De plus, le soufre „facilement détachable“ n'est pas sensible à l'ammoniaque; au contraire, on voit que le composé cuivrique soluble dans l'ammoniaque et le corps libre qui en dérive — contiennent un pourcent plus important de soufre que le précipité cuivrique primitif.

Grâce aux recherches quantitatives sur le mode d'agencement du soufre dans l'urochrome, on acquiert un nouveau point de vue

critique qui permet de comprendre les variations du pourcent de soufre dans les analyses élémentaires des sels de l'urochrome ainsi que de l'urochrome même.

Il est évident, que si l'on traite l'urine fraîche ou le sirop urinaire concentré dans le vide par la baryte et la chaux, les phosphates et les sulfates alcalins, en se précipitant à l'état de sels alcalino-terreux, mettent en liberté les bases alcalines. De leur côté, les bases libres agissent sur l'urochrome (durant le temps nécessaire à la déposition des précipités volumineux) et en détachent une partie du soufre légèrement lié.

Il découle de ces expériences que la baryte et la chaux ne peuvent être employées pour la défécation des urines. Mais cependant pour préparer l'urochrome je n'ai pu m'arrêter au second procédé¹⁾, car son rendement en substance purifiée était insuffisant. C'est alors que j'ai eu recours à une troisième méthode pour préparer l'urochrome des urines; non seulement elle a justifié la critique des procédés antérieurs, mais aussi elle a amené à des résultats plus satisfaisants.

D) Méthode propre de préparation de l'urochrome.

En m'appuyant sur les recherches préliminaires, je n'ai pas employé de sirops urinaires, car la concentration de l'urine, même dans le vide, diminue le rendement de l'urochrome de moitié, comparé au cas où l'urochrome est précipitée directement des urines fraîchement déféquées (voir le tableau III).

Comme ensuite l'ammoniaque (d'après les nombres du tableau VIII) ne diminue pas le pourcent de soufre dans les préparations de l'urochrome, j'ai employé pour défécation préliminaire des urines un mélange d'acétate de baryum, de calcium et d'ammoniaque ajoutés en quantité suffisante pour précipiter complètement les acides: sulfurique, phosphorique et urique. J'ajoutai dans ce but à 1500 cme. d'urine une solution de 18 gr. d'acétate de calcium, 8 gr. d'acétate de baryum et 6·5 cme. d'ammoniaque à 21%; en laissant déposer le tout plusieurs heures, l'urine filtrée était neutralisée par l'acide acétique.

Vu les propriétés réductrices de l'urochrome²⁾, j'ai tâché de rem-

¹⁾ pag. 798.

²⁾ Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XLVI, p. 112 et 113.

placer l'acétate de cuivre par un composé cuivreux, produit au moment même de la précipitation de l'urochrome.

La méthode de Krüger et Wulff devait être délaissée, pour la raison même que les précipités cuivriques qu'on obtient sont toujours souillés par de l'acide sulfurique.

De même la méthode de P. Balke¹⁾, employée pour les composés xanthiques, a dû être rejetée: elle consiste dans l'emploi de la liqueur de Fehling et du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Mais le composé cuivrique de l'urochrome se dissout facilement dans les alcalis et — si l'on ajoute à l'urine déféquée du chlorhydrate ou de l'acétate d'hydroxylamine, puis de la liqueur de Fehling — le précipité urochromique n'apparaît pas.

L'hydrate cuivreux, fraîchement précipité ne s'est pas montré efficace; il ne décolorait pas les solutions foncées des acides alloxyprotéiques libres au même point que l'acétate de cuivre.

Dans la méthode actuelle, j'ai employé comme précédemment l'acétate de cuivre, mais en diminuant sa réaction acide par de l'ammoniaque en quantité telle que le précipité tout d'abord formé s'est dissout; de cette manière, j'ai tâché de réduire, au moins en partie, l'action oxydante de l'acétate cuivrique.

Les urines fraîches déféquées par la solution d'acétates alcalino-terreux en liqueur ammoniacale et neutralisées à l'aide d'acide acétique, sont précipitées par l'acétate de cuivre additionné d'ammoniaque; après quoi, la liqueur est amenée à une réaction très légèrement acide. Bientôt, il se forme un précipité floconneux, amorphe, qu'on laisse déposer 24 heures, pour le recueillir ensuite sur un filtre en porcelaine (de Buchner) et le laver soigneusement à l'eau.

De 100 l. d'urines, préparées de la sorte, on a séparé le sel urochromique d'argent, en passant par son sel sodique, obtenu à son tour du sel de baryum.

Dans ce but, on a enlevé le cuivre du précipité brut de l'urochrome au moyen de l'hydrogène sulfuré à 50°; le filtrat (dont on a éliminé l'hydrogène sulfuré, en le chauffant sous pression réduite dans l'atmosphère d'acide carbonique) alcalinisé par la baryte — déposa d'abord un précipité jaune floconneux²⁾; après avoir enlevé

¹⁾ P. Balke. Zur Kenntniss der Xantinkörper. Journal f. prakt. Chemie, p. 537—566.

²⁾ La baryte enlève une partie d'urochrome; d'après l'analyse, ce précipité contient 1.16% de soufre et 27.6% de baryum.

l'excès de baryte par l'acide carbonique, on a concentré la liqueur dans le vide, puis on a précipité par l'alcool du sirop résiduel le sel de baryum et l'urochrome à l'état de flocons amorphes. Ce sel desséché contient 0.72 gr. de chlore évalué en chlorure sodique.

Pour préparer le sel d'argent, on a changé le sel de baryum en sel sodique à l'aide de solution faible de sulfate sodique; cette dernière fut ajoutée en telle quantité, qu'il restât plutôt en dissolution une trace de sel de baryum non transformé qu'un petit excès de sulfate sodique. Après quoi, la liqueur concentrée dans le vide, privée de chlore par une quantité suffisante d'azotate d'argent et filtrée — fut additionnée d'alcool et d'un excès d'azotate d'argent alcoolique. Le composé d'argent de l'urochrome, lavé de toute trace d'azotates d'abord par l'alcool très faible, puis progressivement concentré, et enfin par l'éther — fut séché et analysé.

Il possède la composition suivante:

TABLEAU IX.

Sel d'argent %		Acide libre, calculé du sel d'argent %	
C	24.60	C	42.76
H	2.85	H	4.96
Az	6.63	Az	11.53
S	2.47	S	4.29
Ag	42.86	O	36.47

Lorsque nous rapprochons la composition élémentaire de l'urochrome libre, calculée d'après son sel d'argent (qui a été préparé par la méthode décrite ci-dessus) des analyses de la matière colorante elle-même, obtenue par un autre procédé (tableau VI), on remarque une grande similitude de résultats; le soufre et l'argent montrent les plus grandes variations et si le pourcent de soufre monte, celui d'argent diminue.

Je n'ai pas pu faire toute une série d'analyses élémentaires de la matière colorante libre pour pouvoir en déduire sa formule empirique, vu les difficultés qui accompagnent la préparation de l'uro-

chrome purifiée en plus grande quantité¹⁾, ainsi que sa grande sensibilité signalée de Proust à Garrod. C'est pourquoi je me borne à présenter dans le travail actuel les analyses de l'urochrome libre (préparation B, tableau VI) le plus d'accord avec la composition de l'urochrome libre, calculée de son sel d'argent (tableau IX), ainsi que la composition moyenne, provenant de ces nombres.

TABLEAU X.

	Urochrome libre		Composition moyenne %
	1. préparation B (tableau VI) %	2. calculé du sel d'ar- gent (tab. IX) %	
C	43·42	42·76	43·09
H	5·33	4·96	5·14
Az	10·78	11·53	11·15
S	5·89	4·29	5·09
O	34·58	36·47	35·53

E) Propriétés de l'urochrome.

La matière colorante jaune des urines est un acide. Elle est, en effet, franchement acide au tournesol, forme à la manière des acides protéiques des sels de baryum et de calcium facilement solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool, ainsi que le sel d'argent. Les sels sont amorphes comme le composé cuivrique, précipité par l'acétate de cuivre des solutions acides ou neutres d'urochrome.

Je n'ai obtenu qu'à l'état amorphe les dérivés méthyliques des sels d'argent et de cuivre. Quand on ajoute au sel d'argent de l'iode de méthyle en petit excès, la substance s'échauffe spontanément à 30°—35°.

Le produit d'éthérification insoluble dans l'éther, le benzène, difficilement soluble dans le chloroforme, se dissout avec facilité dans l'alcool méthylique. Le résidu jaune foncé, après évaporation de l'al-

¹⁾ Il a fallu employer près de 1500 l. d'urine normale pour les recherches préliminaires, les analyses élémentaires et les essais de décomposition de l'urochrome.

cool ne cristallise pas; séché sur de l'acide sulfurique, il peut être réduit à l'état de poudre.

Le produit d'éthérification, exempt d'iode, contient du soufre; sa solution dans l'alcool méthylique après addition d'acétate de cuivre alcoolique, dépose un composé cuivrique, insoluble dans l'eau, le benzène, le chloroforme et l'alcool amylique. Cette manière de réagir du produit méthylique avec l'acétate de cuivre paraît démontrer que le cuivre substitue non seulement des groupes carboxyliques, mais aussi les groupes imidiques qui existent probablement dans la molécule urochromique.

L'urochrome libre est amorphe et se réduit en poudre jaune foncé; fraîchement préparée, elle se dissout dans l'alcool plus facilement que quand elle est desséchée. L'alcool absolu la dissout difficilement. Les solutions alcooliques d'un beau jaune doré se conservent sans altérations. L'éther en précipite un résidu léger, floconneux, de matière colorante; de même, elle est insoluble dans le benzène, l'éther acétique et le chloroforme.

Chauffée sur une lame de platine, l'urochrome se boursoufle et donne une abondante masse charbonneuse.

Action des sels.

L'urochrome est totalement précipitée de ses solutions par l'acétate de cuivre, les sous-acétates de plomb et l'acétate de mercure. La solution fraîchement préparée de chlorure ferrique donne un précipité brun, floconneux.

Les acides phospho-molybdique et phospho-tungstique donnent des précipités abondants qui cependant se dissolvent facilement, quand on les lave par les acides dilués.

Le réactif de Bouchardat (l'iode dans l'iodure potassique), ainsi que l'iodure double de mercure et de potassium ne donnent aucun précipité.

Le chlorure mercurique ne forme pas de précipités dans les solutions aqueuses d'urochrome; la solution alcoolique de ce sel donne avec la solution alcoolique d'urochrome un précipité floconneux abondant.

Les chlorures d'or et de platine ne précipitent pas les solutions aqueuses ou alcooliques d'urochrome.

Action des acides et des bases.

Les solutions jaune d'or d'urochrome ne changent pas visiblement leur coloration quand on les traite par les acides minéraux à froid; elles deviennent brun rougeâtre avec les acides bouillants.

L'ammoniaque, la soude et la potasse, agissant à froid, n'altèrent pas apparemment la coloration des solutions urochromiques. Mais en réalité, déjà à froid, la soude ou la potasse concentrée détache une partie du soufre légèrement lié à la molécule de l'urochrome. On peut s'en convaincre en traitant la solution urochromique par l'acétate de plomb et la soude caustique; il se forme alors du sulfure de plomb dont la quantité augmente à mesure que la température monte.

Une trace de nitroprussiate de soude ajoutée à une solution alcaline d'urochrome donne une coloration pourpre qui pâlit et passe au brun rougeâtre pour disparaître enfin (la cystéine se comporte de la même manière)¹⁾.

L'urochrome se distingue par la facilité dont elle s'altère. Celle-ci résulte des propriétés réductrices de ce corps.

Lorsqu'on ajoute aux solutions urochromiques du chlorure ferrique et du ferri-cyanure de potassium, fraîchement préparés et fortement dilués (réactif de Selmi), la coloration bleue apparaît immédiatement, ainsi que sous peu un dépôt de bleu de Prusse.

L'acide iodique est réduit par l'urochrome à l'état d'acide iodhydrique; l'iode éliminé à son tour est facilement extrait par le sulfure de carbone. Cette réaction réductrice n'est propre à aucun des acides protéiques.

Ni le chlorure d'or, ni la solution ammoniacale d'argent ne sont réduits par l'urochrome.

Spectre d'absorption.

Les solutions jaune d'or de l'urochrome ne présentent aucune bande d'absorption en milieu acide ou alcalin; traitées par le chlorure de zinc et l'ammoniaque, elles ne donnent pas de fluorescence verte.

Ces faits ont été établis sur les diverses préparations de l'uro-

¹⁾ K. A. N. Mörner. Zeitsch. f. physiol. Chem. Vol. XXVIII, p. 611.

chrome, obtenue tant des urines normales qu'au cours des maladies, et ils sont indubitables.

Les solutions faibles de matière colorante jaune possèdent la propriété d'absorber fortement les rayons violets et ultra-violets. Si l'on compare le spectre des solutions, à peu près de la même concentration, d'urobiline à celles d'urochrome, il apparaît que la solution d'urobiline transmet les rayons violets dans la région du spectre où ils se trouvent absorbés par la solution urochromique. Le degré d'absorption croît à mesure qu'augmente la concentration des solutions.

Les nombreuses analyses spectrales ont démontré que l'origine de l'absorption du violet se détermine par les longueurs moyennes d'onde:

$\lambda. \lambda. 470-468$ — pour les solutions moyennement concentrées;
et $\lambda. \lambda. 444-442$ — pour les solutions diluées.

F) Essais de décomposition de l'urochrome.

1. Groupe pyrrolique

R. Maly¹⁾, A. Riva, P. Chiodera²⁾ et A. Garrod³⁾, qui ont étudié la substance colorante fondamentale des urines, apercevaient des relations intimes entre cette substance et la matière colorante du sang.

D'après les dernières conclusions de A. Garrod, on doit considérer l'urochrome comme une sorte d'urobiline qui se transforme dans certaines conditions (par ex. par évaporation avec l'éther au bain-marie) en urochrome, ne possédant pas de bande d'absorption dans le spectre; cette dernière reparait à la place de la bande caractéristique de l'urobiline, quand on traite l'urochrome par de l'aldéhyde acétique, longtemps exposée au soleil.

¹⁾ R. Maly. *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, vol. 163, p. 90 (1872).

²⁾ A. Riva. „Sulla genesi dell'urobilina“. *Gaz. med. di Torino*, vol. 47, Nr. 12 (1896).

„Sulla origine del Pigmento giallo fondamentale dell'urina. *Clinic. med. di Parma* (1896).

P. Chiodera. „Contributo allo studio della genesi del Pigmento giallo fondamentale dell'urina“. *Archiv. Ital. di Clinic. Med.*, vol. XXXV, p. 505 (1896).

³⁾ A. Garrod. *Journal of Physiol.*, vol. XXI, p. 190 (1897) et vol. XXIX p. 335 (1903).

Pour se convaincre de la justesse de cette opinion, j'ai choisi une autre voie chimique, en partant de ce point de vue que si l'urochrome dérive de la matière colorante du sang, respectivement de l'urobiline, elle doit contenir le groupement hémopyrrolique, qui constitue le noyau fondamental de la matière colorante rouge du sang des animaux et de la matière verte des feuilles, — fait démontré dans les mémorables travaux de M. Nencki et L. Marchlewski¹⁾. En outre, l'hémopyrrol sous l'action des acides et de l'oxygène donne des produits de condensation, dont le spectre d'absorption (solution ammoniacale, additionnée de chlorure de zinc) est presque identique au spectre de l'urobiline, obtenue soit de la bilirubine²⁾ — par la méthode connue — soit des urines fébriles.

Déjà la réaction au copeau résineux de sapin témoigne la présence du noyau pyrrolique, car si l'on soumet les sels urochromiques à l'action de la chaleur en présence de la poudre de zinc, les vapeurs formées, colorent le copeau, imbibé d'acide chlorhydrique, en rouge feu qui devient peu après rouge carmin foncé.

Mais cette réaction n'est pas exempte de reproches, s'il s'agit d'obtenir et de constater la présence du noyau pyrrolique.

En effet, les sels d'ammoniaque des acides saccharique et mucique³⁾, ainsi que des acides imidés (par ex. l'imide de l'acide succinique)⁴⁾, donnent du pyrrol par la voie pyrogénétique en présence de la poudre de zinc, mais ce corps se forme au cours de la réaction et n'existe point dans les corps en question. De plus, le rendement de cette méthode est très insuffisant même dans le cas où pendant l'opération on fait passer de l'hydrogène, car, à la température de la réaction, il se forme des composés stables de pyrrol-zinc (d'après Bell et Bernthsen⁵⁾).

Quant à l'urochrome, l'emploi de la poudre de zinc est superflu, car les composés alcalino-terreux de cette matière colorante ainsi que les combinaisons cuivriques, mêlées à la chaux, donnent sous l'action de la chaleur moyenne

¹⁾ M. Nencki et J. Zaleski. Opera Omnia, vol. II, p. 792 (1901).

M. Nencki et L. Marchlewski. Opera Omnia, vol. II, p. 804.

²⁾ M. Nencki et L. Marchlewski. Compt. Rend. de l'Acad. d. Scien. de Cracovie, vol. XLI, p. 336.

³⁾ Bell et Bernthsen. Ber. d. D. Ch. G., vol. XIII, p. 877 et 1049 (1880).

⁴⁾ J. Schmidt. Die Chemie des Pyrrols (1904), p. 16.

⁵⁾ Berichte d. D. Ch. G., vol. XIII, p. 878.

des vapeurs pyrroliques, révélées facilement à l'aide du copeau résineux.

Puisque la présence du noyau pyrrolique dans l'urochrome ne peut être mise en doute, j'ai tâché de déterminer quel est ce composé pyrrolique. Est-ce de l'hémopyrrol ou un autre produit dérivé du groupe pyrrolique?

Recherches de l'hémopyrrol.

1. Le composé cuivrique de l'urochrome fut soumis à la réduction avancée à l'aide d'acide iodhydrique et d'iodure de phosphonium, suivant le procédé proposé par M. Nencki et Zaleski¹⁾ ainsi que par M. Nencki et L. Marchlewski²⁾.

Dans ce but, on a chauffé au bain-marie 3 gr. de composé cuivrique d'urochrome avec 75 cmc. d'acide acétique glacial et 100 gr. d'acide iodhydrique. Après 20—25 minutes, on a ajouté à la solution par petites quantités 8 à 10 gr. d'iodure de phosphonium. La liqueur est devenue jaune clair. Après l'avoir chauffée au bain-marie pendant une demi-heure, on l'a étendue de trois volumes d'eau ce qui a troublé la liqueur et y a fait naître un précipité jaune floconneux.

On ajoute au filtrat de la soude caustique en quantité suffisante pour neutraliser l'acide iodhydrique et la majeure partie de l'acide acétique, ou d'emblée on le sursature avec de la soude caustique, comme cela a été fait dans un cas, après quoi la liqueur est immédiatement soumise à la distillation.

Le distillatum incolore n'a pas entraîné de gouttes huileuses d'hémopyrrol qu'on obtient à la réduction de l'hémimine par la méthode décrite ci-dessus; le chlorure mercurique et l'acide picrique n'ont pas fait naître de précipité.

L'extrait éthéré de distillatum n'a pas donné de produits colorés de condensation, si caractéristiques pour l'hémopyrrol, avec la benzaldéhyde et la formaldéhyde en présence d'alcool saturé par le gaz chlorhydrique.

Après évaporation de l'éther, le résidu minime, acidifié par l'acide chlorhydrique, dilué et laissé à l'air un certain temps donne une coloration à peine rose.

¹⁾ M. Nencki et J. Zaleski. Opera Omnia, vol. II, p. 797.

²⁾ L. Marchlewski et M. Nencki. Opera Omnia, vol. II, p. 804.

La réduction à l'aide d'acide iodhydrique et d'iodure de phosphonium, répétée trois fois avec des préparations cuivriques de l'urochrome, a toujours donné des résultats négatifs par rapport à l'hémopyrrol.

2. Pour résoudre définitivement les doutes concernant la nature chimique du groupe pyrrolique de l'urochrome, je me suis adressé à d'autres composés de l'hémopyrrol. En effet, ce corps donne avec les sels diazoïques des dérivés, obtenus et examinés par L. Marchlewski et ses collaborateurs, afin d'expliquer la position des groupes alcoyliques dans la formule de constitution de l'hémopyrrol¹⁾.

O. Fischer et E. Hepp²⁾ ont démontré que les sels diazoïques donnent avec le pyrrol et ses dérivés des composés divers, suivant la réaction alcaline ou acide du milieu, savoir: les colorants azoïques normaux (C_3H_3NH) $N:N.C_6H_5$ — se forment en liqueur acide, tandis que les composés disazoïques ($C_4NH_3.N:N.C_6H_5.N:N.C_6H_5$) ou le mélange des colorants azo- et disazo naissent en liqueur neutre ou alcaline.

On peut distinguer les substances colorantes pyrroliques, azoïques et disazoïques d'après la manière dont elles se comportent par rapport aux acides et aux alcalis.

Mais l'hémopyrrol constitue une exception à ces règles générales observées par O. Fischer et E. Hepp. Il donne avec les sels diazoïques des disazo-dérivés en milieu acide, comme le démontrent les travaux de L. Marchlewski et de ses collaborateurs³⁾.

Il est donc évident, que, d'après la manière dont se comporte le groupe pyrrolique de l'urochrome par rapport aux sels diazoïques, on peut établir à quels dérivés pyrroliques il doit appartenir.

J'ai fait dans ce but l'expérience suivante:

3 à 4 gr. du composé cuivrique d'urochrome soigneusement broyés avec une quantité égale de chaux furent introduits dans un tube qu'on a fermé ensuite à la lampe à une extrémité. Un tampon

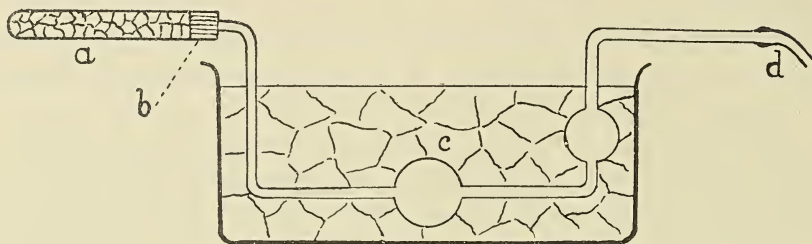
¹⁾ H. Goldmann et L. Marchlewski. Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XLIII, p. 415.

H. Goldmann, J. Hepter et L. Marchlewski. Studien über den Blutfarbstoff. Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XLV, p. 176.

²⁾ O. Fischer et E. Hepp. Ueber eine Pyrrolabkömlinge. Ber. d. C. Ch. G. vol. XIX, p. 2251.

³⁾ Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XLIII, p. 415 et vol. XLV, p. 178.

d'amiante est interposé entre la substance et l'autre extrémité du tube plus effilée, garnie de deux à trois ampoules, destinées à arrêter les produits de distillation, et recourbée en U.



- a* — substance mélangée à la chaux.
b — bouchon d'amiante.
c — mélange réfrigérant (-21°).
d — tube en caoutchouc pour faire le vide.

Après avoir fait le vide dans l'appareil, on a fortement refroidi (-21°) la partie en U du tube fonctionnant comme récipient. Ensuite, on a soumis à l'action de la chaleur la partie du tube contenant la substance, après quoi une huile épaisse a distillé, en se solidifiant à la température du récipient. La distillation finie, on a détaché à l'aide d'une lime le récipient en U et l'on a enlevé dans le vide le gaz ammoniac qui s'en dégageait. On a pu remarquer alors que des gouttes d'huile jaune, ayant une odeur de tabac, nageaient sur la surface de l'eau distillée. On les a extraites par l'éther, après avoir saturé la liqueur avec de la potasse.

L'extrait éthéré jaunâtre fut divisé en trois portions:

a) après évaporation de l'éther dans un tube à essai, le résidu soumis à l'action de la chaleur développa des vapeurs pyrroliques, révélées aisément au moyen du copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique.

b) une autre portion d'extrait éthéré fut additionnée de chlorhydrate de diazobenzène, fraîchement préparé¹⁾, après quoi la solution est fortement agitée. La couche éthérée se colore en jaune orange pendant que l'hémopyrrol dans les mêmes conditions fait

¹⁾ On ajoute 2·4 à 3 gr. d'acide chlorhydrique (1·19 p. s.) à 100 ccm. de chlorhydrate d'aniline $\frac{1}{5}$ N; après avoir refroidi sur de la glace les deux solutions, on introduit dans la liqueur 2 gr. d'azotite de soude.

naître une coloration brun rougeâtre qui passe successivement au brun violet.

c) la dernière portion de la solution étherée est évaporée; le résidu repris par une petite quantité d'alcool, additionné de 15 à 20 volumes de soude diluée, refroidi sur de la glace, est traité par le chlorhydrate de diazobenzène¹⁾. La liqueur se colore immédiatement en beau rouge et dépose à mesure qu'on agite la solution un précipité rouge, amorphe et floconneux de colorant disazoïque. Le colorant insoluble à peu près dans l'eau et dans l'éther, difficilement soluble dans l'alcool à froid, se dissout facilement dans du benzène.

L'acide sulfurique concentré dissout le produit rouge avec une coloration bleue; l'eau ajoutée fait naître des flocons rouge brique.

L'acide chlorhydrique donne une solution rouge pourpre qui tire ensuite sur le violet.

La solution alcoolique du composé disazoïque donne avec la potasse une belle coloration de fuchsine.

Avec l'acétate de zinc en solution alcoolique, le colorant disazoïque ne donne pas de combinaisons métalliques caractérisées par le changement de couleur de la solution, comme cela a lieu dans le cas de l'hémopyrrol. Dans le spectre donné par la solution disazoïque aucune bande d'absorption n'apparaît.

Il s'ensuit de cette expérience que le groupe pyrrolique de l'urochrome n'est pas l'hémopyrrol, qu'au contraire il se conduit à l'égard des composés diazoïques de la série benzénique, comme le pyrrol simple et ses dérivés.

3. Les propriétés optiques témoignent également de la nature chimique du groupe pyrrolique de la matière colorante fondamentale des urines.

Ainsi, j'ai soumis dans ce but à la distillation dans l'appareil décrit ci-dessus plusieurs grammes du composé cuivrique de l'urochrome mélangé à la chaux. Le distillatum fut repris par l'alcool, et la solution additionnée de chlorure mercurique alcoolique a donné un précipité pseudo-cristallin, qu'on a recueilli sur le filtre, lavé et séché;

a) une portion de ce composé mercurique, chauffé dans un tube à essai, développe des vapeurs pyrroliques, caractérisées par la réaction à l'aide du copeau résineux;

¹⁾ O. Fischer et E. Hepp. Ber. d. D. Ch. G., vol. XIX, p. 2251.

b) le reste mélangé avec de la chaux et soumis à l'action de la chaleur donne des produits pyrroliques à l'état d'huile; la solution étherée de cette dernière, acidifiée d'alcool, saturé de gaz chlorhydrique — prit après un délai de 24 heures la couleur rose du rouge pyrrolique. (On obtient le même résultat en soumettant à la distillation le composé cuivrique de l'urochrome).

Examiné au spectroscope, ce liquide ne donne pas de bande visible en milieu acide; mais vient-on à le transformer en milieu alcalin par un petit excès d'ammoniaque et à y ajouter une trace d'acétate de zinc en solution alcoolique, qu'on obtient une faible fluorescence, et une bande nette apparaît dans le spectre.

La position de cette bande (dans les solutions à peu près de la même concentration) est déterminée en longueur d'onde:

1) $\lambda = 501$ à 483 — (composé pyrrolique obtenu du précipité mercurique),

2) $\lambda = 500$ à 483 — (composé pyrrolique obtenu du précipité cuivrique).

Les recherches de J. Zaleski démontrent que le pyrrol polymérisé en solution ammoniacale, additionnée d'une trace de sel de zinc, donne au spectroscope une bande d'absorption bien limitée¹⁾. Or, la position de cette bande est identique à celle de la bande du groupe pyrrolique de l'urochrome.

Pour s'en convaincre, on a exposé à l'air pendant 4 semaines du pyrrol ordinaire, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique; au bout de ce temps, le liquide devient brunâtre.

Le chlorure de zinc ammoniacal en solution alcoolique, ajouté au liquide suffisamment dilué, fait naître une fluorescence verte et le rayon lumineux modifié par cette solution donne un spectre à bande nette dont j'ai déterminé la position en longueur d'onde:

$$\lambda = \text{de } 500 \text{ à } 478.$$

En outre, j'ai fait des déterminations comparatives de la position des bandes d'absorption dans les spectres donnés par divers dérivés pyrroliques, savoir: d'un côté, par le groupe pyrrolique de l'uro-

¹⁾ J. Zaleski. De certaines réactions, communes au pyrrol polymérisé et à l'urobiline. Travaux de l'institut de médecine expérimentale de St. Pétersbourg (1904) ainsi que Maly's Jahresber. (1906) T. 35 p. 404.

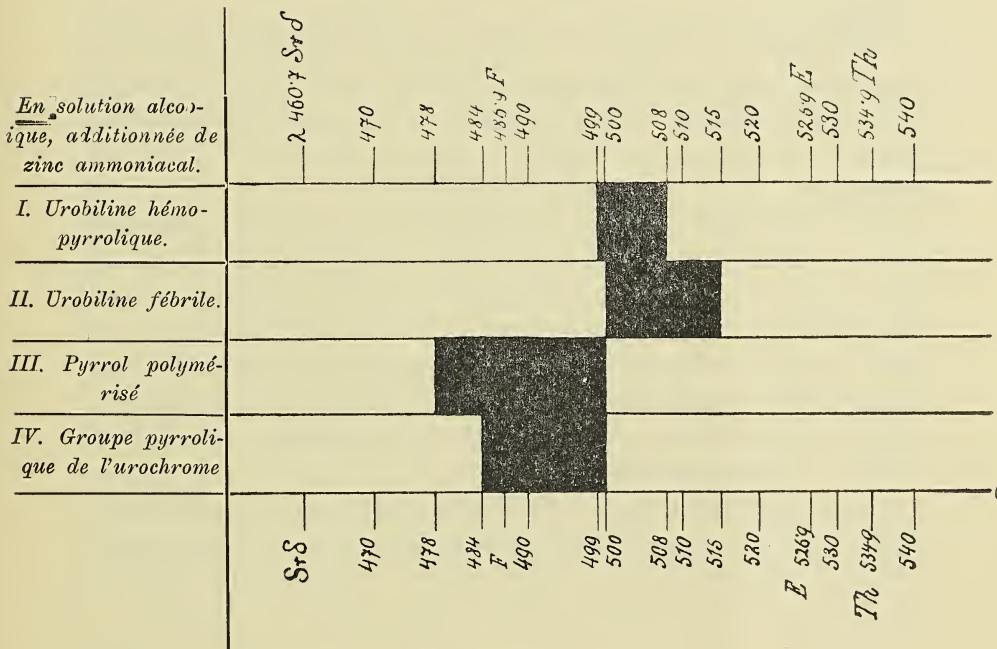
chrome et le pyrrol polymérisé, de l'autre par l'urobiline, obtenue de l'hémopyrrol et par celle des urines fébriles.

En particulier, pour transformer en urobiline l'hémopyrrol, obtenu de l'hémine, on l'a exposé à l'air pendant deux mois en solution alcoolique acidifiée par de l'acide chlorhydrique; l'urobiline des urines fébriles (appendicite, pneumonie et méningite tuberculeuse) fut préparée soit en la précipitant à l'aide de sulfate d'ammoniaque (méthode de Garrod et Hopkins), soit par l'extraction à l'aide de chloroforme (méthode de Wirsing)¹⁾.

Pour l'examen spectroscopique, on a employé des solutions alcooliques de ces corps, autant que possible de la même concentration, en y ajoutant du zinc ammoniacal.

Le tableau suivant nous présente les bandes d'absorption des solutions examinées, dont la position est déterminée par la moyenne des nombreuses analyses spectroscopiques:

TABLEAU XI.



¹⁾ Huppert. Analyse des Harns p. 523 et 533.

Il est donc évident que le groupe pyrrolique qui entre en constitution de l'urochrome possède les mêmes propriétés spectroscopiques que le pyrrol ordinaire polymérisé et tout à fait différentes de celles de l'urobiline, soit fébrile, soit hémopyrrolique. Or, déjà l'examen spectroscopique lui-même exclut la possibilité de transformer l'urobiline en urochrome et *vice-versa*, contrairement à l'affirmation des auteurs italiens et anglais.

Produits sulfurés provenant de la décomposition de l'urochrome.

2. Recherche de la cystine et de la cystéine. Déjà les recherches préliminaires¹⁾ ont démontré que l'urochrome contient 68% de soufre, légèrement lié par rapport au total.

Ce soufre se détache facilement sous l'action de la soude caustique bouillante et de l'acétate de plomb à l'état de sulfure de plomb.

Or, il est question de savoir quel est ce groupe de corps chimiques, contenant une quantité aussi remarquable de soufre facile à détacher?

En comparant, d'après les recherches de K. H. A. Mörner²⁾, la quantité du soufre facilement détachable avec le soufre total dans les corps protéiques, on peut s'assurer, si la molécule albuminoïde contient cet élément à l'état de cystine seulement ou à l'état de combinaison d'une autre nature chimique.

Les nombreuses analyses quantitatives de cet auteur constatent que la cystine pure ainsi que le groupe cystinogène de l'albumine („cystingebende Gruppe“), traités par les alcalis bouillants en présence d'acétate de plomb, détachent à l'état de sulfures alcalins non pas le soufre total, mais une partie seulement, savoir 75%. Par conséquent, afin de calculer de la quantité du soufre noircissant les sels de plomb, obtenu d'un albuminoïde quelconque, le soufre de cystine, il faut la multiplier par $\frac{4}{3}$.

Si le rapport centésimal du soufre cystinique au soufre total monte à 100 ou peu s'en faut, d'après Mörner, il n'existe qu'un seul mode d'agencement du soufre, savoir — exclusivement celui que

¹⁾ p. 805.

²⁾ K. H. A. Mörner. Zur Kenntniss der Bindung des Schwefels in den Proteinstoffen. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXXIV, p. 207.

nous trouvons dans la cystine; si ce rapport est au-dessous de 100, il y a encore plusieurs modes de liaison ¹⁾.

Le rapport du „soufre détachable“ (calculé du sulfure de plomb) au soufre total dans les divers corps albuminoïdes est le suivant: dans la kératine des cornes des ruminants = 100, la sérum-albumine = 100, la sérum-globuline = 92, la kératine de la membrane coquillière de l'oeuf = 78, le fibrinogène = 58, l'ovalbumine cristallisée = 36. Ces nombres conduisent Mörner à la conclusion que la totalité de soufre se trouve à l'état de cystine dans les quatre premiers corps protéiques, la moitié dans le fibrinogène et le tiers dans l'albumine cristallisée ²⁾.

L'origine albuminoïde probable de l'urochrome a fait naître en moi l'idée, que le soufre dans la molécule urochromique se trouve à l'état de cystine de même que dans les corps protéiques riches en soufre.

Les considérations de Mörner appliquées au précipité cuivrique brut de l'urochrome ³⁾ ont donné les résultats suivants:

TABLEAU XII.

S o u f r e			Rapport du soufre cystinique au soufre total %
noircissant les sels de plomb %	cystinique %	total (après dé- duction du soufre oxydé à l'état H_2SO_4) %	
2.17	2.89	3.215	89.89

résultats d'après lesquels on pourrait s'attendre à un seul mode d'agencement du soufre dans l'urochrome: celui de la cystine.

Mais les recherches de la cystine dans les produits de décomposition de l'urochrome, ont abouti à un résultat négatif.

A cet effet, le composé cuivrique de l'urochrome obtenu de 100 l. d'urine fraîche, déféquée auparavant à l'aide de la baryte et de la

¹⁾ Mörner, l. c. p. 296, tableau I. 1, 2 et 3 rubriques; p. 299, tabl. II, 18-me rubrique; p. 301.

²⁾ Mörner, l. c. p. 302 et 303.

³⁾ Voir le texte, tableau VII.

chaux, fut privé de cuivre au moyen d'hydrogène sulfuré; on a concentré le filtrat sous pression réduite (dans un courant de gaz carbonique) jusqu'au volume de 500 cmc.

Après avoir déterminé le soufre total ainsi que le soufre „facilement détachable“, le liquide brun cerise foncé fut chauffé dans un ballon au bain-marie à la température de 90—94° avec 56 cmc. d'acide chlorhydrique (1.185 p. sp.); l'ouverture du ballon, munie d'un bouchon à deux tubes, dont l'un, garni d'une soupape de mercure, pénétrait au fond du liquide, tandis que l'autre, long tube abducteur, s'enfonçait dans un petit barboteur rempli de solution d'acétate de plomb¹⁾. Au début, on a fait circuler un courant d'acide carbonique à travers tout l'appareil pour en chasser l'air. L'hydrogène sulfuré, dégagé pendant l'hydrolyse, fut dosé d'après le sulfure de plomb qu'il avait déposé dans le barboteur. Une fois l'opération finie, on a filtré le liquide brun foncé sur de l'amiant, en recueillant de la sorte un corps noir pulvérulent. On a ajouté au filtrat foncé du chlorure de baryum pour doser l'acide sulfurique, formé pendant l'hydrolyse de l'urochrome. De plus, j'ai remarqué que le soufre libre après l'hydrolyse se trouve déposé en petite quantité sur le col du ballon.

La répartition du soufre de l'urochrome, soumise à l'action de l'acide chlorhydrique à 94°C, est représentée dans le tableau suivant:

TABLEAU XIII.

Soufre en grammes [rapporté au total du liquide (470 cc.)]				
Total	facilement détachable	éthérifié (à l'état de H ₂ SO ₄)	volatil (à l'état de H ₂ S)	de la sub- stance noire
0.4685	0.2138	0.0697	0.0084	0.0567
100%	45.6%	14.57%	1.75%	11.85%

La diminution du soufre légèrement lié (de 68% à 45.6%), comparée au résultat précédent (tableau VII), provient de ce qu'une partie de ce soufre s'est détachée pendant la défécation des urines à l'aide de la baryte et de la chaux, comme cela a été démontré.

¹⁾ Méthode de Mörner, Zeit. f. phys. Chem., vol. 28, p. 599.

Il est probable que l'acide sulfurique se forme pendant l'hydrolyse comme produit dérivé secondaire: l'hydrogène sulfuré qui se dégage sans cesse pendant la réaction agit d'une manière réductrice sur certains produits de dédoublement et s'oxyde lui-même à leurs dépens à l'état d'acide sulfurique.

La liqueur hydrolysée par l'acide chlorhydrique privée d'acide sulfurique et décolorée par le noir animal, se trouve concentrée dans le vide. Le sirop résiduel se dissout en partie dans l'alcool à 70° centésimaux¹⁾. La solution alcoolique neutralisée par la soude, puis acidifiée par l'acide acétique, déposa après 48 h. une petite quantité de précipité (*A*), séparé de la liqueur (*B*). Ce précipité *A* contenait peu de „soufre détachable“, ce qui est déjà le témoignage de l'absence de la cystine. En effet, la solution ammoniacale du précipité n'a pas déposé de cristaux de cystine après évaporation de l'ammoniaque.

La liqueur (*B*) contenait au contraire „le soufre détachable“ et donnait une réaction très nette avec la soude et le nitroprussiate de potassium, caractéristique pour la cystéine.

Afin d'obtenir ce corps, j'ai précipité le liquide par l'acétate de mercure en présence de carbonate de potassium jusqu'à nuance jaune; après avoir enlevé le mercure au moyen d'hydrogène sulfuré, le filtrat, privé de ce gaz dans le vide, fut alcalinisé par la soude. On a ajouté au liquide de l'iode afin d'oxyder la cystéine en cystine, mais cette dernière n'a pas été obtenue.

3. Substance uromélanique.

Il résulte de la répartition du soufre de l'urochrome soumise à l'action de l'acide chlorhydrique à chaud, qu'une partie de cet élément (tableau XIII) revient au corps noir amorphe insoluble dans l'eau et les acides²⁾.

¹⁾ Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXXIV, p. 216.

²⁾ Le précipité noir qui se forme pendant le dédoublement hydrolytique des albuminoïdes par l'ac. chlorhydrique est rapporté par Mörner aux acides mélanoidiniques de Schmiedeberg. (Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXVIII, p. 600 et vol. XXXIV, p. 205). Ce précipité contient des quantités variables de soufre selon la nature du protéide hydrolysé, d'après les recherches de Chittenden et Albro (Americ. Journ. of Physiol. 2, 291), Rosenfeld (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 45, 51) et F. Samuely (Beiträge zur chemisch. Physiol. u. Pathol., v. II, p. 369).

J'ai obtenu cette substance en quantité nécessaire à l'analyse par la décomposition de l'urochrome, préparée de 200 l. d'urine.

L'urine, traitée par les acétates alcalino-terreux en liqueur ammoniacale, fut précipitée après neutralisation par l'acétate de cuivre ¹⁾.

Le précipité de l'urochrome, étant privé de cuivre, le filtrat se trouva concentré dans le vide, puis bouilli pendant 6—8 h. avec 20 volumes d'acide chlorhydrique à 10%, dans un ballon muni d'un réfrigérant à rebours. L'opération fut conduite d'après la méthode proposée par Nencki pour la phymathorhusine des tumeurs mélaniques ²⁾. La liqueur une fois refroidie, on l'a séparée du précipité noir pulvérulent, soigneusement lavé de toute trace d'acide chlorhydrique et ensuite séché.

Comme l'urochrome sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant déposa sur le col du ballon une quantité, minime il est vrai, de soufre cristallisé, pouvant se retrouver ensuite dans le précipité noir, il a fallu purifier ce dernier. On l'a donc extrait par le sulfure de carbone ³⁾, et ce dernier par l'éther. Une portion du précipité ainsi purifié fut desséchée pour l'analyse (préparation A), le reste, dissous dans l'ammoniaque très étendue et reprécipité de sa solution par l'acide chlorhydrique sous la forme d'un dépôt noir, fromageux et volumineux, est recueilli sur un filtre durci et lavé soigneusement à l'eau. Ce dépôt sec prend l'aspect de l'asphalte et donne une poudre noire brillante (préparation B). Vu la petite quantité de cette poudre, on n'y a déterminé que le pourcent de soufre.

Le corps examiné rappelle d'une manière frappante la „substance noire particulière“, décrite par Proust en 1800 et „l'uromélanine“ de Thudichum: insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides, il se dissout dans les alcalis les plus faibles.

En même temps, grâce à la présence du soufre et aux propriétés ci-dessus décrites, ce corps présente beaucoup d'analogie avec la phymathorhusine, matière colorante de certaines tumeurs mélaniques, et se rapproche des autres mélanines, décrites par M. Nencki et ses collaborateurs. Pour cette raison, la substance noire dérivant de la matière colorante fondamentale des urines, éliminée continu-

¹⁾ p. 806.

²⁾ M. Nencki. Opera Omnia, vol. I, p. 808.

³⁾ Treadwell. Quantitative analyse, p. 124 (1907).

ellement par l'économie, doit être rapportée à la série des pigments noirs qui entrent dans la constitution de certains tissus animaux (par ex. cheveux, corps muqueux de l'épiderme, pie-mère, cellules nerveuses).

J'ai nommé le corps noir „substance uromélanique“, en prouvant la similitude avec les pigments noirs par les résultats de l'analyse élémentaire.

TABLEAU XIV.

	Préparation A %	Préparation B (dissoute dans Az H ₃ et précipitée par HCl) %	Mélanine des cheveux de l'homme (N. Sieber) %	Mélanine des crins de cheval (N. Sieber) ¹⁾ %	Acide hippo- mélanique Nencki et Sieber ²⁾ %
C	59.16		56.14	57.6	59.93
H	4.91		7.57	4.2	3.86
N	9.69		8.5	11.6	10.41
S	3.55	3.81	4.10	2.1	2.6
O	22.69			24.5	

G. Dosage de l'urochrome

J'ai démontré dans les recherches préliminaires que l'urochrome se précipite par le sulfate cuivreux (le sulfate de cuivre additionné de bisulfite de soude), mais n'est pas entraînée par l'azotate d'argent ammoniacal. De plus, on a vu que de la même quantité d'urine, débarrassée de ses principaux sels, l'acétate de cuivre précipite un peu plus d'azote urochromique que le réactif de Krüger et Wulff³⁾

Il s'ensuit que la quantité d'urochrome peut être déduite approximativement de la différence de deux dosages des corps xanthiques, exécutés d'un côté à l'aide d'azotate d'argent ammoniacal, de l'autre à l'aide du réactif cuivreux de Krüger et Wulff.

La différence des résultats qu'on obtient par ces deux méthodes a été observée depuis longtemps par les auteurs, occupés du

¹⁾ N. Sieber. Ueber die Pigmente des Chlorioidea und Haare. Nencki Opera Omnia, vol. I, p. 821 et 822.

²⁾ M. Nencki et N. Sieber. Weitere Beiträge zur Kenntniss der tierischen Melanine. Opera Omnia, II, p. 31.

³⁾ p. 794.

dosage des corps xanthiques et donna lieu à une longue polémique scientifique¹⁾. Cependant la question principale, savoir, pourquoi la méthode cuivrique donne plus d'azote que la méthode argentique, n'a pas été résolue.

Déjà M. Krüger et C. Wulff²⁾, après avoir appliqué les sels cuivreux au dosage des corps xanthiques, en se basant sur l'observation de E. Drechsel³⁾, ont attiré l'attention sur le corps inconnu qui se précipite en même temps que l'acide urique et les bases xanthiques.

Pour mettre en évidence d'une manière plus frappante les différences des résultats obtenus par les deux méthodes ci-dessus, Huppert dosa comparativement les corps xanthiques dans la même urine par le procédé argentique de Haycraft, modifié en conséquence par l'auteur et par le procédé cuivrique de Krüger et Wulff⁴⁾.

Il résulte du tableau résumant les recherches de Huppert que dans certains cas, surtout dans les urines à coloration foncée, la méthode de Krüger et Wulff, donne un surplus d'azote particulièrement grand en comparaison avec celle de Haycraft-Huppert. Dans le cas des urines normales, libres de toute trace d'albumine, ce surplus équivaut à 0.0056 gr. d'azote pour 100 cmc. d'urine.

Quelle est la cause de ce phénomène? Huppert considère, que le réactif de Krüger et Wulff précipite à côté de l'acide urique et des corps xanthiques encore d'autres substances, comme le sulfoeyanure de potassium (dont la quantité exprimée en azote Gschleiden et Munk évaluent de 0.5 à 1.6 mg. d'azote pourcent) ainsi que l'albumine, présente d'après Mörner dans chaque urine, même dans celle qui donne un résultat négatif avec l'acide azotique concentré⁵⁾. Il faut ajouter que Huppert n'a pas trouvé ces

¹⁾ E. Salkowski. Ueber die Krüger-Wulff'sche Methode zur Bestimmung der Alloxurkörper im Harn. Deutsch. Med. Woch. (1897), Nr. 14, p. 213.

²⁾ M. Krüger et C. Wulff. Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung der sog. Xanthinkörper im Harn. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XX, p. 176.

³⁾ E. Drechsel. Eine neue Reaktion gewisser Xanthinkörper. Ber. d. D. Ch. G. XXV, p. 2454.

⁴⁾ Huppert. Ueber Bestimmung der Xanthinbasen im Harn nach Krüger und Wulff. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXII, p. 556.

⁵⁾ Mörner. Skand. Arch. f. Physiologie, vol. VI, p. 332 (1895), cité d'après Huppert.

corps dans les précipités cuivriques, tout en supposant leur présence. Enfin E. Salkowski dans son travail sur la méthode de Krüger et Wulff s'occupe exclusivement de cette question: les corps xanthiques sont-ils précipités plus exactement par les sels cuivreux que par la méthode argentique proposée par l'auteur et à quel degré de précision? En revanche, Salkowski considère comme tout à fait secondaire le corps inconnu qui occasionne le surplus d'azote purique, dosé par la méthode de Krüger et Wulff et attribue toute l'importance aux conclusions de son travail, savoir que le réactif cuivreux précipite les corps xanthiques plus exactement que l'argent ammoniacal, bien qu'à un degré minime¹⁾.

Dès lors, on a cessé de s'occuper de la substance à laquelle était attribué le surplus d'azote dans les précipités cuivreux, et en conséquence M. Krüger et J. Schmidt dans leur dernier travail sur le dosage d'azote purique ont rendu au procédé cuivrique le degré de précision, reconnu à la méthode argentique, en oxydant (après élimination d'acide urique) le corps inconnu à l'aide de bioxyde de manganèse qui laisse intactes les bases puriques²⁾.

Le travail actuel sur l'urochrome résout définitivement le point litigieux: le surplus d'azote, donné par la méthode de Krüger et Wulff, comparé à la méthode argentique, revient à l'urochrome et exprime ainsi approximativement la quantité de ce corps.

Dans ce but, j'ai fait des dosages comparatifs de l'azote purique par les deux procédés: cuivrique et argentique.

J'ai choisi parmi les méthodes argentiques les deux suivantes: celle de Camerer, rendue plus précise par Arnstein³⁾ et celle de Haycraft, modifiée par Huppert⁴⁾.

Les résultats des dosages de l'azote purique dans les urines normales à l'aide de trois procédés différents sont contenus dans le tableau XV.

¹⁾ E. Salkowski, Deutsch. med. Woch. Nr. 14, p. 213 (1897).

²⁾ M. Krüger et J. Schmidt. Zur Bestimmung der Harnsäure und Purinbasen im menschlichen Harn. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XLV, p. 1.

³⁾ R. Arnstein. Ueber Bestimmung der Xanthinbasen im Harn. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXIII, p. 417 et 425; ainsi que Huppert. Analyse des Harns, p. 817 (1898).

⁴⁾ Huppert. Ueber Bestimmung der Xanthinbasen im Harn nach Krüger und Wulff. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XXII, p. 556.

TABLEAU XV.

Azote des corps xanthiques déterminé à l'aide de méthodes: cuivriques et argentique. Dosage de l'urochrome.

Azote total ‰	A z o t e d e s c o r p s x a n t h i q u e s					Azote urochromique	
	1) Méthode de Krüger et Wulff ‰	corresp. à 24 h.	2) Méthode de Camerer-Arnstein ‰	corresp. à 24 h.	3) Méthode de Huppert-Hayerath ‰	calculé de la différence entre les nombres, donnés par la 1-re et la 2-e méth. ‰	corresp. à 24 h.
I. Urine normale 1078 cm ³ par 24 h.	1) 1.1541 g. 2) 1.1564	1) 0.0280 g. 2) 0.0283	0.3035 g.	1) 0.0225 2) 0.0226	0.2425 g.	0.0221 g. 0.0056 g.	0.0604 g.
II. Urine norm. 1827 cm ³ par 24 h.	1) 0.8087 2) 0.8037	1) 0.0129 2) 0.0130	0.2375	1) 0.0102 2) 0.0101	0.1804	0.0094 0.0028	0.0511
III. Urine norm. 1262 cm ³ par 24 h.	1) 1.0238 2) 1.0188	1) 0.0253 2) 0.0252	0.3112	1) 0.0183 2) 0.0188	0.2286	0.0067	0.0826
IV. Urine norm. 860 cm ³ par 24 h.	1.5514	0.0358	0.3079	0.0271	0.2331	0.0087	0.0748

Les nombres du tableau XV indiquent une identité complète des résultats obtenus successivement par la méthode de Camerer-Arnstein et celle de Huppert-Haycraft, et le surplus d'azote donné par la méthode de Krüger et Wulff, comparée aux précédentes, est rapporté à l'urochrome.

Connaissant la composition de l'urochrome libre, on calcule facilement d'après le pourcent de l'azote, la quantité de ce corps éliminé en 24 h. par l'économie à l'état normal. Cette quantité d'après les dosages exécutés — est de 0.4 à 0.7 gr.

Elle augmente au cours des maladies, de celles surtout qui sont caractérisées par une profonde destruction de la matière albuminoïde, d'après les dosages de l'urochrome, récemment entrepris.

A l'apogée de la fièvre typhoïde, par ex., le malade étant au régime purement sucré, la quantité d'urochrome monte jusqu'à 1 gr. et davantage.

Une méthode immédiate pour doser l'urochrome est l'objet d'un nouveau travail qui va paraître sous peu.

III. Origine et formation de la matière colorante fondamentale des urines.

Les auteurs qui ont étudié la matière colorante des urines trouvaient toujours des liens intimes entre ce corps et l'urobiline et par là-même reconnaissaient sa proche parenté avec la matière colorante du sang

R. Maly prenait l'urochrome de Thudichum pour un dérivé de l'hydrobilirubine et de bilirubine¹⁾. Au contraire, Thudichum dans son travail sur la bilirubine et ses dérivés considère cette opinion comme tout à fait erronée; les propriétés optiques et surtout les produits de décomposition établissent entre l'urochrome et l'hydrobilirubine „des différences inconciliables“²⁾. Quant à la genèse de la matière colorante jaune, Thudichum a supposé encore dans son premier travail, que ce pigment dérive des substances albuminoïdes plutôt que de la matière colorante du sang ou de la bile³⁾.

¹⁾ R. Maly. Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. Annal. d. Chem. und Pharm. (1872), p. 77.

²⁾ J. L. W. Thudichum. Further Researches on Bilirubin and its compounds Journ. of the Chem. Society, vol. XIII (1875), p. 396, 398, 401 et 402.

³⁾ J. L. W. Thudichum. The colouring matters of urine. The British medic. Journnal, vol. II (1869), p. 518. Results and theses.

Cependant A. Riva, P. Chiodera et A. Garrod ont resserré les liens entre l'urochrome et la matière colorante du sang.

En effet, d'après ces auteurs on peut passer de l'urochrome à l'urobiline et réciproquement.

Riva et Chiodera oxydaient l'urobiline par le permanganate de potassium et obtenaient un corps possédant les propriétés de l'urochrome, d'où ils tiraient cette conclusion que l'urochrome, bien que fort différente de l'urobiline, s'en rapproche et possède une origine identique ¹⁾.

A. Garrod passe de l'urochrome à l'urobiline en traitant une solution alcoolique d'urochrome pure (préparée à l'aide du procédé de l'auteur) par de l'aldéhyde acétique; alors, surtout à mesure qu'on chauffe modérément, la solution auparavant optiquement inactive, montre au spectroscope une bande d'absorption nette, qui apparaît juste à la place de la bande de l'urobiline.

En outre, cette solution donne avec le chlorure de zinc ammoniacal une belle fluorescence verte. Cette expérience, ainsi que les observations des auteurs précédents, fournit d'après Garrod, si non une démonstration définitive, du moins une très forte présomption en faveur de la provenance de l'urochrome, d'abord de la matière colorante du sang et puis de celle de la bile ²⁾.

J'ai répété les expériences de Garrod avec une solution alcoolique d'urochrome pure, obtenue d'une plus grande quantité d'urine par la méthode cuivrique décrite et bien des fois signalée au cours de ce travail. Comme d'après le travail ultérieur de cet auteur ³⁾, seulement l'aldéhyde longtemps exposée au soleil transforme l'urochrome en urobiline, mon premier soin fut de préparer l'aldéhyde „active“. A cet effet, je me suis servi de l'aldéhyde acétique, exposée au soleil pendant de longs mois. Toutefois, il a fallu

¹⁾ A. Riva. Sulla genesi dell'urobilina. *Gaz. med. di Torino*, 47, Nr. 12, 1896.

Sulla origine del Pigmento giallo fondamentale della urina. *Clin. med. di Parma* (1896).

P. Chiodera. Contributo allo studio della genesi del pigmento giallo fondamentale dell'urina. *Archivio Italiano di Clin. Med.*, vol. XXXV, p. 505 (1896).

²⁾ A. Garrod. Note of the origine of the yellow pigment of urine. *Journ. of physiol.*, vol. XXI, p. 190 (1897). „The essential yellow pigment of urine is derived primarily from the blood pigment, and lets resultely from the pigment of bile“.

³⁾ A. Garrod. Some further observations on the reaction of urochrome with alcohol aldehyde. *Journ. of phys.*, vol. XXXIX, p. 335 (1905).

se convaincre si elle était „active“ dans l'acception de Garrod. A ce but, j'ai employé les solutions de l'urobiline. En effet, les expériences de Garrod et Hopkins ont établi que la solution d'urobiline purifiée, additionnée d'eau et d'éther, perd ses propriétés optiques après évaporation au bain-marie, à l'instar de l'urobiline, traitée par le permanganate de potassium. Sous l'action de „l'aldéhyde active“, la bande d'absorption propre à l'urobiline reparait dans le spectre.

L'aldéhyde que j'ai employée dans mes expériences, régénérât en effet les propriétés optiques dans les solutions de l'urobiline modifiée par l'action de la chaleur en présence de l'eau et de l'éther: la bande d'absorption se rétablissait nettement à l'endroit où elle n'existait pas auparavant.

Mais il n'en était pas ainsi des solutions alcooliques d'urochrome: la même aldéhyde n'a provoqué aucun changement dans le spectre. Il y a tout lieu de penser que Garrod avait un mélange d'urochrome et d'un autre pigment ou de son chromogène, auquel est propre la réaction d'aldéhyde.

On ne saurait douter après cela que la méthode qualitative de cet auteur, proposée pour découvrir l'urochrome dans les humeurs de l'organisme, puisse être dorénavant maintenue et appliquée à ce corps.

Les liens, à l'aide desquels les auteurs précédents ont tâché d'unir l'urochrome à l'hématine ou à l'urobiline, n'existent pas en réalité.

Tout d'abord, la présence du soufre dans la molécule de l'urochrome prouve que ce corps ne dérive pas de l'hématine, partie colorée de l'hémoglobine. Par sa composition l'urochrome diffère de l'urobiline d'une manière bien plus essentielle que par l'absence de bande d'absorption dans le spectre:

	urochrome	urobiline ¹⁾
	%	%
C . . .	43.09	63.58
H . . .	5.14	7.84
N . . .	11.15	4.11
S . . .	5.09	—
O . . .	35.53	24.47

Le seul fait de la présence du soufre, comme élément constitutif de l'urochrome, démontre que ce corps dérive des matières albuminoïdes.

¹⁾ D'après F. S. Hopkins et A. Garrod. Journ. of Physiol., vol. VII, p. 462.

D'ailleurs, d'autre faits, établis dans la partie expérimentale de ce travail, concourent à la même démonstration.

La matière colorante jaune contient non l'hémopyrrol, mais le noyau pyrrolique, constaté dans la molécule albuminoïde pour la première fois par Schutzenberger dans son mémorable travail sur la constitution des substances protéiques (l'albumine étant chauffée au bain d'huile à 200° dans un autoclave résistant en présence de l'eau et de la baryte)¹⁾. Maly a démontré ensuite par la même voie la présence du pyrrol dans l'acide oxyprotosulfonique, dérivé de l'oxydation de l'albumine²⁾.

L'urochrome, soumise à l'action des acides à chaud, se décompose et donne, entre autres, un pigment noir, dont la similitude de composition et de propriétés le fait rapprocher au groupe des mélanines normales de l'économie.

La „substance uromélanique“ paraît être à l'état normal de l'organisme un corrélatif de la phymathorhusine, formée à son état pathologique.

Bientôt après les travaux de Nencki et de Berdez sur la substance noire des tumeurs mélaniques³⁾, Mörner démontra dans les urines, en cas de ces tumeurs, la présence d'un pigment dont la composition est identique à celle de la phymathorhusine („pigment insoluble dans l'acide acétique concentré“⁴⁾).

Or, comme à l'état pathologique, la phymathorhusine passe dans les urines, il est aisé, d'après Mörner, de poser cette question: un pigment physiologique analogue ne remplace-t-il pas dans les urines normales le pigment pathologique?

Pour résoudre la question ainsi posée, Mörner traite les urines par l'hydrate de baryum et précipite le filtrat à l'aide d'acétate de plomb. Le précipité barytique, repris par le carbonate de sodium à chaud n'a pas donné de pigment analogue à la phymathorhusine⁵⁾. Quant au dépôt plombique auquel d'ailleurs l'auteur attri-

¹⁾ Schutzenberger et Bourgeois. Bull. d. Soc. Chim., p. 289 (1876), ainsi que Dictionnaire de Chimie de Wurtz. 1-er supplément: Matières albuminoïdes.

²⁾ Maly. Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat. Monats. f. phys. Chem., vol. V, p. 137 (1885).

³⁾ J. Berdez et M. Nencki, Ueber die Farbstoffe der melanotischen Sarkome. Opera Omnia, t. I, p. 806 (1885).

⁴⁾ K. A. H. Mörner. Zur Kenntniss von den Farbstoffen der melanotischen Geschwülste. Zeitsch. f. phys. Chem., vol. XI, p. 66 (1887).

⁵⁾ Mörner, loc. cit. p. 139.

bue une signification secondaire, il y a constaté la présence d'une quantité assez importante de soufre et parfois de fer.

Bien que Mörner ait laissé tout ce problème sans le résoudre, les conclusions définitives de son travail font ressentir vivement la nécessité de déterminer la nature chimique du pigment jaune fondamental des urines.

La discussion scientifique entre Nencki et Mörner sur la genèse de la phymathorhusine, m'a porté à la recherche du fer dans la „substance uromélanique“, respectivement dans l'urochrome.

Mörner affirme que la phymathorhusine contient du fer dans sa molécule et par là même est intimement liée à la matière colorante du sang. Nencki considère le fer dans le corps en question simplement comme souillure, devant être rapportée au résidu minéral de la phymathorhusine; cette opinion démontre, de même que la présence du soufre dans ce corps, l'origine albuminoïde du pigment ¹⁾.

Les recherches du fer dans l'urochrome ont amené à un résultat négatif: le précipité cuivrique brut de l'urochrome oxydé dans un ballon de Kjeldahl à l'aide d'acides sulfurique et azotique, n'a pas même donné de trace de sels ferriques. Par là-même, on ne saurait douter de l'absence du fer dans le produit de décomposition de l'urochrome, la substance uromélanique.

L'absence de fer dans ce corps est encore un des arguments en faveur de l'opinion de M. Nencki, savoir que les mélanines dérivent des substances albuminoïdes et non pas de l'hématine.

Nencki tâcha de dissocier la molécule albuminoïde à l'aide de ferments et d'obtenir ainsi ce groupe chromogène qui, d'après lui, constitue la substance mère de la matière colorante du sang et des autres pigments de l'économie.

Dans ce but, il est revenu aux travaux de Stadelmann ²⁾ sur les produits de digestion pancréatique, faite aseptiquement (produits signalés déjà par les anciens auteurs), qui par l'action de l'eau de brome donne des dérivés bromés violets ou brun sale (*Protéinochrome*).

Nencki répéta les expériences antérieures, en opérant avec de

¹⁾ M. Nencki. Opera Omnia, vol. II, p. 39 et 87.

²⁾ E. Stadelmann. Ueber das beim tiefen Zerfall der Eiweißkörper entstehende Proteinochromogen den die Bromreaktion gebende Körper. Zeitsch. f. Biologie, vol. XXXVI, p. 491 (1890).

grandes quantités de pancréas, et en obtint deux produits bromés colorés: l'un rouge violet contenant beaucoup de brome et une petite quantité de soufre, l'autre violet brun contenant peu de brome et relativement beaucoup de soufre¹⁾. Il est remarquable que la composition élémentaire du produit rouge, calculée exempte de brome, se rapproche de celle de l'hématoporphyrine et de la bilirubine.

Les travaux ultérieurs de Hopkins et Cole²⁾, ont démontré que Nencki avait entre les mains l'acide scatolo-amino-acétique dont il avait théoriquement prévu l'existence, en considérant ce corps comme précurseur des dérivés indoliques que fait naître la putréfaction des substances albuminoïdes.

Quant au dérivé bromé violet brun, sa composition, calculée exempte de brome, prouva une grande similitude avec celle des mélanines animales.

Le beau travail de Hopkins et Cole sur l'acide scatolo-amino-acétique qu'ils considéraient comme substance mère des pigments les plus caractéristiques de l'économie, a sans doute contribué à faire tomber dans l'oubli l'existence de l'autre protéinochrome de Nencki.

Car, bien que Hopkins et Cole³⁾ aient émis l'hypothèse que le corps violet brun de Nencki ainsi que le corps noir de Kurajeff⁴⁾, contenus dans le mélange des protéinochromes (Bromkörper), eussent une autre origine que l'acide scatolo-amino-acétique toutefois ces auteurs ont accepté comme vraie l'affirmation de Kurajeff, qui considérait le soufre dans les produits halogénés uniquement comme souillure accidentelle et à cet égard se basait, à ce qu'il prétend, sur l'opinion de Nencki. Et cependant, rien de semblable ne se trouve dans les travaux de Nencki relativement au protéinochrome brun violet⁵⁾.

La présence dans les urines normales d'un colorant sulfuré ainsi que du pigment mélanique, qui en dérive, attire actuellement l'attention sur ce second groupe chromogène de la molécule albumi-

¹⁾ M. Nencki. Zur Kenntniß der pankreatischen Verdauungsprodukte des Eiweisses. Opera Omnia, vol. II, p. 513 et 514.

²⁾ F. S. Hopkins et S. N. Cole. A contribution to the chemistry of proteids. Journ. of Physiol., vol. XXVII, p. 418 et vol. XXIX, p. 451.

³⁾ Hopkins et Cole. Loc. cit., vol. XXIX, p. 451.

⁴⁾ Kurajeff. Zur Kenntniß der Bromproteinchrome. Zeitsch. f. physiol. Chem., vol. XXVI, p. 501.

⁵⁾ Opera Omnia, vol. II, p. 514.

noïde dont la composition élémentaire présente des analogies frappantes avec celle de la substance uromélanique.

	Protéinochromogène calculé du corps brun violet de Nencki (après déduction de Br)	Substance uromé- lanique
C	59.8	59.16
H	4.5	4.91
Az	10.0	9.69
S	2.8	3.55

C'est précisément dans cette matière colorigène mère que Nencki voyait les matériaux de structure des pigments mélaniques, considérés par lui comme produits dérivés de la transformation des substances albuminoïdes, soit à l'état physiologique, soit à l'état pathologique de l'économie ¹⁾.

Annexe analytique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. Les composés urochromiques ont été chauffés dans un tube en verre d'Iéna, ouvert aux deux bouts, en présence d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, placé près de la nacelle et à l'avant du tube (couche de 10—12 cmc.) avec une spirale de cuivre réduit. On a dosé séparément dans les sels de calcium l'hydrogène et le carbone, ce dernier, après avoir mélangé avec du chromate de plomb et additionné de $\frac{1}{10}$ de bichromate de potassium la substance en question dans une nacelle en cuivre réduit.

Dosage de l'azote. On a dosé l'azote par la méthode de Dumas, en employant la disposition proposée par Guillemard et Dombrowski²⁾.

Le soufre a été dosé par voie sèche (méthode de Liebig). La substance fut fondue (sur une lampe à essence) dans une cuve d'argent avec potasse causti-

¹⁾ Remarque. L'objection a été faite dernièrement (H. Liebermann Zeitsch. f. phys. Chem. (1907) T. 52 p. 141 et 145) comme quoi le corps que que j'ai décrit en 1905 (Zeitsch. f. phys. Chem. T. 46 p. 110) et auquel j'ai conservé le nom „d'urochrome“, donné par Thudichum au pigment jaune des urines, n'est pas une matière colorante.

Il est superflu de combattre cette opinion purement spéculative et non basée sur des faits d'observation. Le fond du travail actuel le démontre suffisamment.

²⁾ Bulletin des Sciences pharmacol. Juillet 1902.

que et salpêtre. Il est évident que ces réactifs ainsi que l'acide chlorhydrique (préparé spécialement au laboratoire) étaient complètement exempts de soufre.

Dosage de l'argent. Attendu que l'urochrome contient relativement beaucoup de soufre, on a dosé l'argent dans les sels de ce colorant à l'aide de la méthode employée par H. Salkowski dans son travail sur les sulfo-urées¹⁾: l'argent obtenu par calcination du sel urochromique en creuset ouvert est chauffé plusieurs minutes au chalumeau.

Dosages volumétriques. Afin de déterminer l'azote par la méthode de Kjeldahl, je me suis servi d'une solution décimormale d'acide sulfurique et d'une solution empirique d'hydrate de baryum, en faisant après chaque titrage les corrections nécessaires (température, coefficients de réduction au titre normal).

J'ai employé comme indicateur la solution alcoolique de lakmoïde très peu sensible à l'acide carbonique d'après Thomson et Foerster²⁾. D'après des recherches personnelles l'indicateur doit avoir la composition suivante pour tirer sur le bleu la couleur violette de lakmoïde (en milieu alcalin): 100 emc. de solution alcoolique saturée de lakmoïde (de Kahlbaum) sont additionnés de 30 emc., contenant 0.1 gr. de vert malachite en solution alcoolique faible.

Le litre, les pipettes et les burettes employés étaient calibrés par la Normal-mischungscommission de Berlin.

Léopol, juillet 1907. Laboratoire de chimie biologique de l'Université.

Table des matières.

	pages
I. Historique des recherches sur la matière colorante des urines	777
II. Partie expérimentale:	
A. Recherches préliminaires	791
B. Procédés permettant d'obtenir l'urochrome	797
C. Nature du soufre dans l'urochrome	802
D. Méthode propre de préparation de l'urochrome	806
E. Propriétés de l'urochrome	809
F. Essais de décomposition de l'urochrome:	
1. groupe pyrrolique	812
2. recherche de la cystine et de la cystéine	820
3. substance uromélanique	823
G. Dosage de l'urochrome	825
III. Origine et formation de la matière colorante fondamentale des urines	829
Annexe analytique	835

¹⁾ H. Salkowski, Zur Kenntniß der Thierharnstoffe. Ber. d. d. Chem. Gesell., vol. XXVI, p. 2497.

²⁾ Zeit. f. Anal. Chem., v. 27, p. 45 (1885) et v. 29, p. 676 (1890).

48. M. A. KORN. Ogólne rozwiązanie równania biharmonijnego w przestrzeni. (*Allgemeine Lösung des biharmonischen Problems im Raume*). (*Solution générale du problème biharmonique dans l'espace*). Mémoire présenté par M. S. Zaremba m. c.

Es sei ω eine geschlossene Oberfläche stetiger Krümmung¹⁾; wir suchen eine in dem Innengebiet τ mit ihren ersten und zweiten Ableitungen eindeutige und stetige Funktion φ , welche im Innenraume der Differentialgleichung genügt:

$$(1) \quad \Delta\Delta\varphi = \frac{\partial^4\varphi}{\partial x^4} + \frac{\partial^4\varphi}{\partial y^4} + \frac{\partial^4\varphi}{\partial z^4} + 2\frac{\partial^4\varphi}{\partial y^2\partial z^2} + 2\frac{\partial^4\varphi}{\partial z^2\partial x^2} + 2\frac{\partial^4\varphi}{\partial x^2\partial y^2} = f(x, y, z)$$

und an der Oberfläche ω den Grenzbedingungen:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial\nu} = 0; \end{array} \right.$$

dabei soll f eine gegebene (abteilungsweise) stetige Funktion des Innenraumes darstellen, welche der Bedingung:

$$(3) \quad \Delta \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r} = -4\pi f$$

genügt²⁾.

Da man gewöhnlich die Differentialgleichung:

$$\Delta\Delta\varphi = f$$

als die biharmonische Differentialgleichung bezeichnet, so kann man wohl dem soeben genannten Problem, welches das einfachste Problem in der Theorie der biharmonischen Gleichung darstellt, den Namen des biharmonischen Problems geben. Das zweidimensionale Problem stellt ein bekanntes Problem der theoretischen

¹⁾ d. h. wir setzen voraus, daß die Richtungskosinusse der inneren Normalen

$$\cos(\nu x), \cos(\nu y), \cos(\nu z)$$

auf ω eindeutig und stetig sind und endliche (im allgemeinen eindeutige und stetige) erste Ableitungen haben.

²⁾ Diese Bedingung ist z. B. erfüllt, wenn in den Gebieten, in denen f stetig ist, für je 2 Punkte 1 und 2 im Abstand r_{12} :

$$f_2 - f_1 \leq \text{endl. Konst. } r_{12}^{\lambda}, \quad \lambda > 0.$$

Physik dar, das Problem der eingeklemmten, elastischen Platten; aber auch das hier zu behandelnde dreidimensionale Problem ist für die theoretische Physik von großem Interesse; es bietet eine Anzahl wichtiger Beziehungen zur Theorie des elastischen Gleichgewichtes und zur Theorie der kleinen, stationären Bewegungen reibender Flüssigkeiten.

Die Methode, welche wir zur Lösung des Problems einschlagen, ist der Neumann'schen Methode des arithmetischen Mittels analog; die Lösung wird als eine unendliche Reihe dargestellt, und der Konvergenzbeweis für diese Reihe stellt die wesentliche Schwierigkeit der Aufgabe dar. Ganz ähnlich, wie die Neumann'sche Methode ¹⁾, läßt sich auch die hier zu entwickelnde Methode in der Ebene mit Hilfe der Theorie der konformen Abbildung beweisen; diesen Beweis werde ich an einer anderen Stelle geben; im Raume ist aber ein besonderer Kunstgriff nötig, ähnlich dem Zaremba'schen Satze ²⁾, mit Hilfe dessen der allgemeine Beweis der Neumann'schen Methode im Raume gelungen ist ³⁾.

Wie der Beweis der Neumann'schen Methode auf die sog. Poincaré'schen Fundamentalfunktionen führt, nach denen Potentialfunktionen entwickelt werden können, so führt die hier auseinanderzusetzende Methode zur Lösung des biharmonischen Problems auf fundamentale Funktionentripel U_j V_j W_j mit den Eigenschaften:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U_j = 0, \\ \Delta V_j = 0, \\ \Delta W_j = 0, \end{array} \right\} \text{ in } \tau;$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_j = + \frac{k_j}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int \left(\frac{\partial V_j}{\partial x} - \frac{\partial U_j}{\partial y} \right) \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int \left(\frac{\partial U_j}{\partial z} - \frac{\partial W_j}{\partial x} \right) \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ V_j = + \frac{k_j}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int \left(\frac{\partial W_j}{\partial y} - \frac{\partial V_j}{\partial z} \right) \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int \left(\frac{\partial V_j}{\partial x} - \frac{\partial U_j}{\partial y} \right) \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ W_j = + \frac{k_j}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int \left(\frac{\partial U_j}{\partial z} - \frac{\partial W_j}{\partial x} \right) \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int \left(\frac{\partial W_j}{\partial y} - \frac{\partial V_j}{\partial z} \right) \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{array} \right\} \text{ an } \omega,$$

¹⁾ A. Korn, Lehrbuch der Potentialtheorie, (Ferd. Dümmlers Verlag, Berlin 1899/1901) II. S. 202 ff.

²⁾ S. Zaremba, Sur la théorie de l'équation de Laplace et les méthodes de Neumann et de Robin. (Krak. Anz. 1901).

³⁾ A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie (Ferd. Dümmlers Verlag, Berlin, 1902). Abb. 5.

welche ich als biharmonische Funktionentripel mit den zugehörigen Zahlen k_j bezeichnen möchte.

Es ergeben sich für die Lösungen biharmonischer Probleme interessante Reihenentwicklungen mit Hilfe dieser biharmonischen Funktionentripel; es sei ferner hier auch bemerkt, daß die Cosserat'schen Funktionentripel¹⁾, welche in der allgemeinen Theorie des elastischen Gleichgewichtes eine hervorragende Rolle spielen, in einfacher Weise aus diesen biharmonische Tripelfunktionen hergeleitet werden können; ich werde mich jedoch in dieser Abhandlung auf das biharmonische Problem beschränken und die Untersuchungen über die Cosserat'schen Funktionentripel und auch verwandte Untersuchungen in der Theorie der reibenden Flüssigkeiten bei anderen Gelegenheiten veröffentlichen.

§ 1.

Wir suchen mit Hilfe der Methode der sukzessiven Approximationen das folgende Problem zu lösen:

Es sei λ ein reeller Parameter, wir suchen 3 mit ihren ersten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Funktionen u v w , welche den folgenden Bedingungen genügen:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right\} \quad \text{in } \tau;$$

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \lambda \left\{ -u + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v = \lambda \left\{ -v + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w = \lambda \left\{ -w + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} \right\}. \end{array} \right\} \quad \text{an } \omega.$$

¹⁾ E. und F. Cosserat, Comptes rendus 126, S. 1089, 1898.

²⁾ Wir setzen stets zur Abkürzung:

$$u = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad v = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad w = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Wir versuchen die Lösung in folgender Weise: Wir bilden sukzessive die Funktionen: u_j, v_j, w_j mit Hilfe der folgenden Bedingungen:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}, \\ u_0 = v_0 = w_0 = 0, \end{array} \right\} \quad \text{in } \tau, \\ \text{an } \omega;$$

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_j = \Delta v_j = \Delta w_j = 0, \quad \text{in } \tau, \\ u_j = -u_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau}^{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau}^{j-1} v_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -v_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau}^{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau}^{j-1} w_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -w_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau}^{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau}^{j-1} \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right\} \quad \text{an } \omega, \\ (j=1, 2, \dots),$$

dann werden offenbar die Reihen:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \sum_0^{\infty} \lambda^j u_j, \\ v = \sum_0^{\infty} \lambda^j v_j, \\ w = \sum_0^{\infty} \lambda^j w_j, \end{array} \right.$$

die Lösungen des Problems darstellen, wenn die Reihen mit ihren ersten Ableitungen in τ konvergent sind und eindeutige und stetige Funktionen der Stelle in τ darstellen.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß man die Konvergenz der in Frage stehenden Reihen nur beweisen kann, wenn der absolute Wert von λ unter einer bestimmten, endlichen Grenze liegt.

Können wir die Konvergenz für

$$|\lambda| \leq 1$$

beweisen, so können wir auch das biharmonische Problem sofort lösen, denn es wird für $\lambda = 1$:

$$\Delta \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = f, \quad \text{in } \tau,$$

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r}, \\ v &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r}, \\ w &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r}; \end{aligned} \right\} \quad \text{an } \omega,$$

somit, wenn wir

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} U &= u - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ V &= v - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ W &= w - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} \right\} \end{aligned} \right.$$

setzen:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} \right) &= f, \quad \text{in } \tau, \\ U = V = W &= 0, \quad \text{an } \omega; \end{aligned} \right.$$

ferner ¹⁾:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{U} &\equiv \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \\ \mathfrak{V} &\equiv \frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x} = 0, \\ \mathfrak{W} &\equiv \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial y} = 0, \end{aligned} \right\} \quad \text{in } \tau,$$

¹⁾ Zur Ableitung dieser Formeln aus (11) braucht man die Relation

$$u \cos(\nu x) + v \cos(\nu y) + w \cos(\nu z) = 0$$

an der Oberfläche ω ; dieselbe ergibt sich, da sukzessive aus den Definitionsformeln (8) (9)

$$v_j \cos(\nu x) + w_j \cos(\nu y) + u_j \cos(\nu z) = 0$$

folgt.

somit:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} U = \frac{\partial \varphi^1}{\partial x}, \\ V = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \\ W = \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \end{array} \right. \quad \Delta \Delta \varphi = f \quad \text{in } \tau; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad \text{an } \omega.$$

Wir werden nun in dieser Abhandlung nicht bloß die Konvergenz der in Frage kommenden Reihen für

$$|\lambda| \leq 1,$$

sondern auch die Existenz der biharmonischen Funktionentripel im allgemeinen und Entwicklungen nach diesen Funktionen beweisen, in ähnlicher Weise, wie dies für die sog. Poincaré'schen Fundamentalfunktionen möglich ist.

§ 2.

Wir wollen den folgenden Hilfssatz beweisen:

Hilfssatz. Es seien

$$u_j, v_j, w_j \quad (j = 0, 1, 2, \dots, p)$$

$p+1$ Tripel von Potentialfunktionen des Gebietes τ , welche an der Oberfläche den Bedingungen genügen ²⁾:

$$(15) \quad u_j \cos(rx) + v_j \cos(ry) + w_j \cos(rz) = 0,$$

¹⁾ Man erkennt leicht, daß

$$(14') \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \frac{d\tau}{r}.$$

²⁾ Die Symbole θ, Π, ν, ω stets in der Bedeutung:

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}, \\ \Pi &= \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \\ \nu &= \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \\ \omega &= \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}. \end{aligned}$$

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs.} \left| \theta_j \right|_{\tau}^{\frac{2}{\lambda}} \leq \\ \text{abs.} \left| u_j \right|_{\tau}^{\frac{2}{\lambda}} \leq \\ \text{abs.} \left| v_j \right|_{\tau}^{\frac{2}{\lambda}} \leq \\ \text{abs.} \left| w_j \right|_{\tau}^{\frac{2}{\lambda}} \leq \end{array} \right\} C_j r_{12}^{\lambda},$$

wo λ einen echten Bruch darstellt und die C_j ($j = 0, 1, 2 \dots p$) bestimmte, für jede der Funktionen u_j v_j w_j angebbare Konstanten vorstellen, und wir setzen voraus, daß die Funktionen u_j v_j w_j im ganzen Gebiete τ in der Form darstellbar sind:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_j = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int \theta_j \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int w_j \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int v_j \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int \theta_j \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int w_j \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int u_j \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int \theta_j \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int v_j \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int u_j \frac{d\tau}{r}. \end{array} \right.$$

Wir nehmen schließlich an, daß diese Funktionentripel voneinander linear unabhängig sind, d. h. daß zwischen ihnen keine Relationen von der Form stattfinden:

$$\beta_0 u_0 + \beta_1 u_1 + \dots + \beta_p u_p \equiv 0,$$

$$\beta_0 v_0 + \beta_1 v_1 + \dots + \beta_p v_p \equiv 0,$$

$$\beta_0 w_0 + \beta_1 w_1 + \dots + \beta_p w_p \equiv 0,$$

wo $\beta_0 \beta_1 \dots \beta_p$ reelle Konstanten sind, die der Gleichung

$$\beta_0^2 + \beta_1^2 + \dots + \beta_p^2 = 1,$$

genügen, und wir setzen:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \alpha_0 u_0 + \alpha_1 u_1 + \dots + \alpha_p u_p, \\ v = \alpha_0 v_0 + \alpha_1 v_1 + \dots + \alpha_p v_p, \\ w = \alpha_0 w_0 + \alpha_1 w_1 + \dots + \alpha_p w_p, \end{array} \right.$$

$$(19) \quad C = \alpha_0 C_0 + \alpha_1 C_1 + \dots + \alpha_p C_p,$$

indem wir unter $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ Konstanten verstehen wollen.

Ich behaupte, daß wir die $p+1$ Konstanten $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ so berechnen können, daß

$$(20) \quad \alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1$$

und daß die 3 Potentialfunktionen $\overline{u}$ $\overline{v}$ $\overline{w}$ mit dem Grenzwerten:

$$(21) \left\{ \begin{array}{l} \bar{u} = -u + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r}, \\ \bar{v} = -v + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r}, \\ \bar{w} = -w + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right\} \text{ an } \omega$$

die folgende Ungleichung erfüllen:

$$(22) \int_{\tau} (\bar{\theta}^2 + \bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) d\tau \leq \varepsilon_p \int_{\tau} (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau + \varepsilon'_p C^2,$$

wo ε_p und ε'_p durch Vergrößerung von p unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können und in keiner Weise von der Wahl der Funktionentripel u, v, w abhängig sind, in abgekürzter Schreibweise:

$$(23) \quad \bar{I} \leq \varepsilon_p I + \varepsilon'_p C^2,$$

wenn wir

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} I = \int_{\tau} (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau, \\ \bar{I} = \int_{\tau} (\bar{\theta}^2 + \bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) d\tau \end{array} \right.$$

setzen.

Zum Beweise bemerken wir zunächst, daß wir offenbar die Behauptung bewiesen haben werden, wenn wir zeigen können, daß bei geeignet gewählten

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\bar{\theta}| \leq \\ |\bar{u}| \leq \\ |\bar{v}| \leq \\ |\bar{w}| \leq \end{array} \right\} E_p \sqrt{I} + E'_p C,$$

indem wir unter E_p und E'_p wieder Größen von derselben Art, wie ε_p und ε'_p verstehen. Wir wollen zuerst zu der Formel für $\bar{\theta}$ gelangen. Wir setzen zur Abkürzung:

$$(26) \quad \Psi = \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \theta \frac{d\tau}{r},$$

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} II = \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} u \frac{d\tau}{r}, \\ X = \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} v \frac{d\tau}{r}, \\ P = \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} w \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right.$$

so daß wir die Grenzwerte von $\bar{u}$ $\bar{v}$ $\bar{w}$ an ω in der Form schreiben können:

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{u} = \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial z}, \\ \bar{v} = \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial II}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial x}, \\ \bar{w} = \frac{\partial \Psi}{\partial z} + \frac{\partial X}{\partial x} - \frac{\partial II}{\partial y}, \end{array} \right\} \text{ an } \omega.$$

Wir können nun die Konstanten $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ so bestimmen, daß:

$$(29) \quad \alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1,$$

$$(30) \quad \int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau \equiv \\ \equiv l_p \int_{\tau} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] d\tau^1),$$

wobei l_p eine Zahl vorstellt, die wir, wenn wir nur p groß genug annehmen, als beliebig klein voraussetzen können; wir können, wenn wir die Funktionen

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \frac{\theta \cos(\nu x) - \{w \cos(\nu y) - v \cos(\nu z)\}}{r} d\omega, \\ v = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \frac{\theta \cos(\nu y) - \{u \cos(\nu z) - w \cos(\nu x)\}}{r} d\omega, \\ w = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \frac{\theta \cos(\nu z) - \{v \cos(\nu x) - u \cos(\nu y)\}}{r} d\omega, \end{array} \right.$$

¹⁾ Nach einem bekannten Satze von Poincaré; man vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie (Berlin, Ferd. Dümmlers Verlag, Abh. 4, S. 6, 7, 1901).

durch diese Formeln auch in Außenraume von ω definieren,

$$\begin{aligned} \int_{\tau+a} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right\} d\tau = - \int_{\omega} [u_0 (\theta \cos(vx) - \\ - \{w \cos(vy) - v \cos(vz)\}) + v (\theta \cos(vy) - \{u \cos(vz) - w \cos(vx)\}) + \\ + w (\theta \cos(vz) - \{v \cos(vx) - u \cos(vy)\})] d\omega, \\ = \int_{\tau} (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau \end{aligned}$$

setzen, und es folgt so, wenn die Formel (30) erfüllt ist, auch die Formel:

$$(32) \quad \int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau \equiv l_p I.$$

Wir teilen jetzt das Gebiet τ in 2 Teile, τ_1 und $\tau - \tau_1$, in solcher Weise, daß alle Punkte des Gebietes τ_1 von der Oberfläche ω Entfernungen

$$\equiv r$$

haben, wobei wir uns noch vorbehalten, über die Kleinheit der Länge r weitere Festsetzungen zu treffen. Dann ist offenbar:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau_1} \theta \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau_1} w \frac{d\tau}{r} - \\ - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau_1} v \frac{d\tau}{r} \equiv a \sqrt{l_p} \frac{|I|^{(1)}}{l_p^{(1)}} \quad \text{an } \omega \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \alpha, \beta \text{ endliche} \\ \text{Konstanten, die} \\ \text{lediglich von} \\ \text{der Gestalt von} \\ \omega \text{ abhängen.} \end{array}$$

¹⁾ Man kann ja durch eine Greensche Umformung θ, v, w aus den Integralen fortschaffen, so daß nur u, v, w in denselben auftreten, dann ist zunächst das auftretende Raumintegral, absolut genommen

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\int_{\tau_1} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau} \cdot \text{endl. Konst.} \sqrt{\int_{\tau_1} \frac{d\tau}{r^6}} \equiv \\ &\equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\sqrt{l_p^3}} \sqrt{\int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau}, \quad \text{an } \omega, \end{aligned}$$

und das Flächenintegral über die Oberfläche ω_1 von τ_1 :

$$\begin{aligned} &\equiv \text{abs. Max. } (u, v, w) \text{ an } \omega_1 \cdot \text{endl. Konst.} \int_{\omega_1} \frac{d\omega}{r^2}, \\ &\equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\sqrt{l_p^3}} \sqrt{\int_{\tau} (u^2 + v^2 + w^2) d\tau} \cdot \frac{1}{\sqrt{l_p}}. \end{aligned}$$

und

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau-\tau_1}^{\tau} \theta \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau-\tau_1}^{\tau} w \frac{d\tau}{r} - \\ & - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau-\tau_1}^{\tau} v \frac{d\tau}{r} \equiv \beta \text{ r. abs. Max. } (\theta, u, v, w)^1), \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \alpha, \beta \text{ endliche} \\ \text{Konstanten, die} \\ \text{lediglich von} \\ \text{der Gestalt von} \\ \omega \text{ abhängen.} \end{array}$$

es ergibt sich somit, da nach Voraussetzung²⁾:

$$(33^a) \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. Max. } (\theta, u, v, w) \equiv \frac{\text{endl. Konst.} \sqrt{\int_{\tau} (\theta^2 + u^2 + v^2 + w^2) d\tau}}{\sqrt{\varrho^3}} + \\ + \varrho^\lambda C, (\varrho \text{ irgend eine, im übrigen beliebig kleine Länge}) \\ \equiv \text{endl. Konst. } \sqrt{I} + \text{endl. Konst. } C, \end{array} \right.$$

es ist:

$$(33^b) \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. Max. } \bar{u} \equiv \\ \text{abs. Max. } \bar{v} \equiv \\ \text{abs. Max. } \bar{w} \equiv \end{array} \right\} \varepsilon_p \sqrt{I} + \varepsilon' C$$

wo ε' von vornherein beliebig klein angenommen werden und dann durch genügende Vergrößerung von p auch ε_p unter jeden Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann. Aus den Formeln (33^b) ergibt sich sofort für jeden Punkt (x, y, z) innerhalb ω , dessen kleinste Entfernung r von ω ist:

$$(34) \quad |\bar{\theta}| \equiv \frac{1}{r} (\varepsilon_p \sqrt{I} + \varepsilon' C), \text{ innerhalb } \omega.$$

¹⁾ Es ist ja:

$$\int_{\tau-\tau_1}^{\tau} \frac{d\tau}{r^2} \equiv \text{endl. Konst. } r,$$

denn es ist:

$$\int_{\tau-\tau_1}^{\tau} \frac{d\tau}{r^2} = \int \frac{\cos(r\nu)}{r} d\omega,$$

wobei das Flächenintegral über die beiden Oberflächen ω und ω_1 zu erstrecken ist, ν die in das Gebiet $\tau-\tau_1$ hineingehende Normale; hieraus ergibt sich leicht die gewünschte Ungleichung.

²⁾ Sei O oder Punkt auf ω , in dem θ sein absolutes Maximum hat; wir

Da die Funktionen:

$$\begin{aligned}\bar{u} - u - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \\ \bar{v} - v - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \\ \bar{w} - w - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial z}\end{aligned}$$

an der Oberfläche ω verschwinden, so ist:

$$\begin{aligned}\bar{\theta} + \theta = \frac{\partial (\bar{u} - u)}{\partial \nu} \cos(\nu x) + \frac{\partial (\bar{v} - v)}{\partial \nu} \cos(\nu y) + \frac{\partial (\bar{w} - w)}{\partial \nu} \cos(\nu z) \\ - 2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2},\end{aligned}$$

und da nach der Methode des arithmetischen Mittels:

$$\begin{aligned}\frac{\partial (\bar{u} - u)}{\partial \nu} &= -2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial \nu} \right|_a + X_1, \\ \frac{\partial (\bar{v} - v)}{\partial \nu} &= -2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial \nu} \right|_a + Y_1, \\ \frac{\partial (\bar{w} - w)}{\partial \nu} &= -2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z \partial \nu} \right|_a + Z_1,\end{aligned}$$

wo die Funktionen X_1 X_2 X_3 die Eigenschaft haben ¹⁾:

$$\begin{aligned}\text{abs. } |X_j|_1 \leq \gamma \cdot \text{abs. Max. } (\bar{u} - u, \bar{v} - v, \bar{w} - w) \cdot r^{\lambda}_{12} \\ (\lambda \text{ irgend ein echter Bruch}), j = 1, 2, 3,\end{aligned}$$

γ eine endliche Konstante, welche lediglich von der Gestalt der Fläche ω abhängt, und da wir die Formeln (33^b) ebensogut für die Funktionen

errichten in dem Punkte die innere Normale und konstruieren auf derselben in dem Abstände ρ von O den Punkt O' , dann ist:

$$\theta_o = \theta_{o'} + (\theta_o - \theta_{o'}),$$

hieraus folgt sofort die obige Ungleichung für θ , da auch θ Potentialfunktion jedes Gebietes innerhalb ω von τ ist; analog folgen die Formeln für II, V, W.

¹⁾ Man vgl. die analoge Betrachtung A. Korn, Abhandlungen zur Elastizitätstheorie I, Münch. Ber. 36, S. 54, 55, 1906, Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 53, 54, 1907.

$$\left. \begin{aligned} \bar{u} - u &= 2 \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \\ \bar{v} - v &= 2 \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \\ \bar{w} - w &= 2 \frac{\partial \Psi}{\partial z} \end{aligned} \right\} \text{ an } \omega$$

beweisen können, wie früher für die Funktionen $\bar{u}$ $\bar{v}$ $\bar{w}$, so können wir die Eigenschaft der Funktionen X_1 X_2 X_3 auch so schreiben:

$$(35) \quad \text{abs. } |X_j|_i^2 \equiv (\bar{\varepsilon}_p \sqrt{I} + \varepsilon' C) r^{\lambda_{12}}, \quad j = 1, 2, 3$$

und es ergibt sich somit:

$$(36) \quad \begin{aligned} \bar{\theta} = -\theta - 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i - 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a + \\ + X_1 \cos(\nu x) + X_2 \cos(\nu y) + X_3 \cos(\nu z), \end{aligned}$$

wo die X_1 X_2 X_3 der Bedingung (35) genügen.

Da auch die Funktion

$$+ \theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \equiv - \left\{ \theta - \frac{1}{\pi} \left| \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \int \theta \frac{d\tau}{r} \right|_a \right\}$$

der Bedingung ¹⁾

$$(37) \quad \begin{aligned} \text{abs. } \left\{ \theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \right\}_1^2 &\equiv \left(\frac{\text{Max. abs. } \theta}{\varepsilon} + \varepsilon C \right) r^{\lambda_{12}} \equiv \\ &\equiv \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda_{12}}, \quad (\text{man vgl. (33}^a) \end{aligned}$$

genügt, wo ε irgend eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl vorstellt, so haben wir also jedenfalls das Resultat:

$$(38) \quad \text{abs. } |\bar{\theta}|_i^2 \equiv \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda_{12}}$$

zunächst für irgend 2 Punkte 1 und 2 der Oberfläche ω ; diese Bedingung ist aber, wie bekannt, auch dann stets für irgend 2 Punkte 1 und 2 des Gebietes τ erfüllt ²⁾.

¹⁾ A. Korn, Sur les équations de l'élasticité, Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 31 ff.

²⁾ Da θ die Lösung des Dirichlet'schen Problemes für das Gebiet mit den Randwerten θ an ω ist. Den Beweis dieses wichtigen Satzes, daß die Ungleichungen (38) auch für 2 beliebige Punkte des Gebietes gelten, wenn sie für irgend 2 Punkte 1 und 2 der Oberfläche bewiesen sind, habe ich in meiner Abhandlung: Sur les équations de l'élasticité, Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 23—25 gegeben.

[Obwohl uns die Formel für

$$\text{abs. } \left| \bar{\theta} \right|_i^2$$

in der Gestalt (38), in welcher wir sie auch in etwas einfacherer Weise hätten ableiten können, für die Zwecke dieses Paragraphen genügt, so wollen wir doch für einen späteren Zweck die Formel für

$$\text{abs. } \left| \bar{\theta} \right|_i^2$$

noch in einer etwas spezielleren Form darstellen, die auch leicht aus (36), (37), (35) und (33a) gefolgert werden kann. Wir können die Formel (37) so schreiben:

$$\begin{aligned} \text{abs. } \left| \theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \right|_1^2 &\leq \left(\frac{\text{Max. abs. } \theta}{\varepsilon} + \varepsilon C \right) r_{12}^\lambda \\ &\leq \left\{ \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon \varrho^3} \sqrt{I} + \left(\varepsilon + \frac{\varrho^\lambda}{\varepsilon} \right) C \right\} r_{12}^\lambda \end{aligned}$$

unter Berücksichtigung von (33a), wobei wir ϱ beliebig klein wählen können. Wenn wir z. B.

$$\varrho^\lambda = \varepsilon^2$$

setzen, erhalten wir:

$$(39) \quad \text{abs. } \left| \theta + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_i + 2 \left| \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \nu^2} \right|_a \right|_1^2 \leq \left(\frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\lambda}}} \sqrt{I} + 2\varepsilon C \right) r_{12}^\lambda,$$

d. h. es gilt ¹⁾ für 2 beliebige Punkte 1 und 2 des Raumes τ die Formel:

$$(40) \quad \text{abs. } \left| \bar{\theta} \right|_i^2 \leq \left(\frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\lambda}}} \sqrt{I} + \varepsilon C \right) r_{12}^\lambda$$

wo ε eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl vorstellt].

Wir kombinieren nun die Formeln (34) und (38) zu einer Formel, welche uns eine obere Grenze für

$$\left| \bar{\theta} \right|$$

im ganzen Raume τ angibt. Es folgt — man vgl. den analogen Schluß in der Anm. ²⁾ zu S. 847. —

¹⁾ Mit Rücksicht auf (36), (35), (39) und Anm. S. 849.

$$|\theta| \leq \frac{1}{r} (\varepsilon_p \sqrt{I} + \varepsilon' C) + (\text{endl. Konst.} \sqrt{I} + \text{endl. Konst.} C) r^\lambda$$

oder da wir ε' und r beliebig klein annehmen können:

$$(41) \quad |\theta| \leq E_p \sqrt{I} + E' C,$$

wo E' von vornherein beliebig klein angenommen werden und dann durch genügende Vergrößerung von p auch E_p unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann; das ist aber die zu beweisende, erste Formel (25). Der Beweis für die zweite, dritte und vierte Formel ist ganz analog. Die (34) entsprechenden Formeln:

$$(34') \quad \left. \begin{array}{l} \bar{u} \\ \bar{v} \\ \bar{w} \end{array} \right\} \leq \frac{1}{r} (\varepsilon_p \sqrt{I} + \varepsilon' C), \quad \text{innerhalb } \omega$$

folgen zunächst aus (33b), und nun ist folgendermaßen fortzufahren:

Da die Funktionen:

$$\begin{aligned} \bar{u} + u - 2 \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial z} \right), \\ \bar{v} + v - 2 \left(\frac{\partial \Pi}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial x} \right), \\ \bar{w} + w - 2 \left(\frac{\partial X}{\partial x} - \frac{\partial \Pi}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

an der Oberfläche ω verschwinden, so ist:

$$\begin{aligned} \bar{u} - u &= \frac{\partial (\bar{w} + w)}{\partial \nu} \cos(\nu y) - \frac{\partial (\bar{v} + v)}{\partial \nu} \cos(\nu z) \\ &- 2 \left[\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x \partial \nu} - \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \partial \nu} \right)_i \cos(\nu y) - \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial z \partial \nu} - \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial \nu} \right)_i \cos(\nu z) \right], \end{aligned}$$

und da nach der Methode des arithmetischen Mittels:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\bar{v} + v)}{\partial \nu} &= -2 \left(\left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z \partial \nu} \right|_a - \left| \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial \nu} \right|_a \right) + H_2, \\ \frac{\partial (\bar{w} + w)}{\partial \nu} &= -2 \left(\left| \frac{\partial^2 X}{\partial x \partial \nu} \right|_a - \left| \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \partial \nu} \right|_a \right) + H_3, \end{aligned}$$

wo die Funktionen H_2, H_3 die Eigenschaft haben:

$$\text{abs. } |H_j|_i \leq \gamma \cdot \text{abs. Max. } (\bar{u} + u, \bar{v} + v, \bar{w} + w) r^{\lambda_{12}},$$

(λ irgend ein echter Bruch), $j = 2, 3,$

γ eine endliche Konstante, welche lediglich von der Gestalt der Fläche ω abhängt, und da wir die Formeln (33b) ebenso gut für die Funktionen

$$\left. \begin{aligned} \bar{u} + u &= 2 \left(\frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial z} \right), \\ \bar{v} + v &= 2 \left(\frac{\partial II}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial x} \right), \\ \bar{w} + w &= 2 \left(\frac{\partial X}{\partial x} - \frac{\partial II}{\partial y} \right) \end{aligned} \right\} \quad \text{an } \omega$$

beweisen können, wie früher für $\bar{u}$ $\bar{v}$ $\bar{w}$, so können wir die Eigenschaft der Funktionen H_2 H_3 auch so schreiben:

$$(35') \text{ abs. } |H_j|_i^2 \leq (\epsilon_p \sqrt{I} + \epsilon' C) r^{\lambda_{12}}, \quad (\lambda \text{ irgend ein echter Bruch}), \\ j = 2, 3,$$

und es ergibt sich somit:

$$(36') \quad \bar{u} = u + 2 \left| \frac{\partial^2 II}{\partial v^2} \right|_a + 2 \left| \frac{\partial^2 II}{\partial v^2} \right|_i - 4 \left\{ \frac{\partial^2 II}{\partial x \partial v} \cos(vx) + \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 X}{\partial y \partial v} \cos(vy) + \frac{\partial^2 P}{\partial z \partial v} \cos(vz) \right\} + H_3 \cos(vy) - H_2 \cos(vz),$$

wo H_2 und H_3 der Bedingung (35') genügen.

Da auch die Funktionen:

$$u + 2 \left| \frac{\partial^2 II}{\partial v^2} \right|_a + 2 \left| \frac{\partial^2 II}{\partial v^2} \right|_i$$

und

$$\frac{\partial^2 II}{\partial x \partial v} \cos(vx) + \frac{\partial^2 X}{\partial y \partial v} \cos(vy) + \frac{\partial^2 P}{\partial z \partial v} \cos(vz) \quad ^1)$$

¹⁾ Wir können, da

$$u \cos(vx) + v \cos(vy) + w \cos(vz) = 0, \quad \text{an } \omega,$$

für die Funktion

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial v} \int \bar{u} \frac{d\tau}{r} \cos(vx) + \frac{\partial^2}{\partial y \partial v} \int \bar{v} \frac{d\tau}{r} \cos(vy) + \frac{\partial^2}{\partial z \partial v} \int \bar{w} \frac{d\tau}{r} \cos(vz) \quad \text{an } \omega$$

genau die Eigenschaft (37) der Funktion

$$\theta - \frac{1}{\pi} \left| \frac{\partial^2}{\partial v^2} \int \theta \frac{d\tau}{r} \right|_a$$

ableiten; der Beweis ist genau derselbe, wie für diese Funktion. (Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 31 ff.; man vgl. auch Comptes rendus 143, S. 673, 1906).

der Bedingung:

$$(37') \quad \text{abs. } |\bar{u}|^2 \leq \left(\frac{\text{Max. abs. } (u, v, w)}{\varepsilon} + \varepsilon C \right) r^{\lambda}_{12} \leq \\ \leq \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda}_{12}, \quad (\text{man vgl. (33 a)})$$

genügen, wo ε irgend eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl vorstellt, so haben wir jedenfalls das Resultat:

$$(38') \quad \text{abs. } |\bar{u}|^2_i \leq \text{endl. Konst. } (\sqrt{I} + C) r^{\lambda}_{12}$$

zunächst für irgend zwei Punkte der Oberfläche und somit auch für irgend zwei Punkte des Gebietes τ .

[Die Formel für

$$\text{abs. } |\bar{u}|^2_i$$

genügt zwar für die Zwecke dieses Paragraphen, aber für einen späteren Zweck notieren wir wieder die Formel:

$$(40') \quad \text{abs. } |\bar{u}|^2_i \leq \left(\frac{\text{endl. Konst.}}{\frac{3}{\varepsilon \lambda}} \sqrt{I} + \varepsilon C \right) r^{\lambda}_{12},$$

(ε irgend eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl)

die aus (37') genau wie die frühere Formel (40) aus (37) folgt (S. 850)].

Wir können nun die erste Formel (34') und die Formel (37') in derselben Weise kombinieren, wie früher die Formel (34) und (37) zur Ableitung der Formel (41) (S. 851), und wir erhalten in genau analoger Weise:

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\bar{u}| \leq E_p \sqrt{I} + E' C, \\ |\bar{v}| \leq E_p \sqrt{I} + E' C, \\ |\bar{w}| \leq E_p \sqrt{I} + E' C. \end{array} \right.$$

Das sind die zu beweisenden, noch fehlenden Formeln (25), und damit ist der in diesem Paragraphen aufgestellte Satz in seinem ganzen Umfange bewiesen.

§ 3.

Wir gehen nun wieder zu den durch die Gleichungen (8) und (9) S. 840 definierten sukzessiven Funktionen

$$u_j \ v_j \ w_j \quad (j = 0, 1, 2 \dots)$$

über und wollen annehmen, daß zwischen diesen Funktionentripeln Relationen von der Form:

$$\beta_0 u_0 + \beta_1 u_1 + \dots + \beta_p u_p = 0,$$

$$\beta_0 v_0 + \beta_1 v_1 + \dots + \beta_p v_p = 0.$$

$$\beta_0 w_0 + \beta_1 w_1 + \dots + \beta_p w_p = 0$$

nicht möglich sind, wenn p eine endliche Zahl vorstellt und

$$\beta_0 \beta_1 \dots \beta_p$$

reelle Konstanten, welche der Gleichung:

$$\beta_0^2 + \beta_1^2 + \dots + \beta_p^2 = 1$$

genügen.

Wir setzen

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} u'_j = \alpha_0 u_j + \alpha_1 u_{j+1} + \dots + \alpha_p u_{j+p}, \\ v'_j = \alpha_0 v_j + \alpha_1 v_{j+1} + \dots + \alpha_p v_{j+p}, \\ w'_j = \alpha_0 w_j + \alpha_1 w_{j+1} + \dots + \alpha_p w_{j+p} \end{array} \right. \quad \left| \quad \begin{array}{l} u' = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j u'_j, \\ v' = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j v'_j, \\ w' = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j w'_j \end{array} \right.$$

und wollen zeigen, daß wir bei genügend großem p die Konstanten

$$\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$$

so wählen können, daß sie der Bedingung:

$$(44) \quad \alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1$$

genügen, und daß

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\lambda^j u'_j| \\ |\lambda^j v'_j| \\ |\lambda^j w'_j| \end{array} \right\} \leq \text{endl. Konst. } L^j, \quad (L \text{ echter Bruch})$$

wenn λ eine beliebige, von vornherein festgegebene reelle Zahl vorstellt, daß ferner diese Funktionen mit ihren ersten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Lösungen des Problems

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u' = \alpha_0 \frac{\partial f}{\partial x}, \\ \Delta v' = \alpha_0 \frac{\partial f}{\partial y}, \\ \Delta w' = \alpha_0 \frac{\partial f}{\partial z} \end{array} \right. \quad \text{in } \tau$$

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = \alpha_0 u_0 + \alpha_1 u_1 + \dots + \alpha_p u_p - \lambda u' + \\ \quad + \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} u' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} v' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v' = \alpha_0 v_0 + \alpha_1 v_1 + \dots + \alpha_p v_p - \lambda v' + \\ \quad + \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} u' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} w' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w' = \alpha_0 w_0 + \alpha_1 w_1 + \dots + \alpha_p w_p - \lambda w' + \\ \quad + \frac{\lambda}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} v' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} u' \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{array} \right. \quad \text{an } \omega.$$

vorstellen.

Wir bemerken, daß nach dem Hilfssatz auf S. 842, für irgend ein bestimmtes, endliches m

$$(48) \quad \int_{\tau} (\theta'^2_m + u'^2_m + v'^2_m + w'^2_m) d\tau \leq \\ \leq \varepsilon_p \int_{\tau} (\theta'^2_{m-1} + u'^2_{m-1} + v'^2_{m-1} + w'^2_{m-1}) d\tau + \varepsilon'_p C^2_{m-1},$$

wenn θ'_{m-1} u'_{m-1} v'_{m-1} w'_{m-1} für irgend 2 Punkte des Gebietes τ die Bedingung erfüllen:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. } \left| \theta'_{m-1} \right|_{\tau}^2 \\ \text{abs. } \left| u'_{m-1} \right|_{\tau}^2 \\ \text{abs. } \left| v'_{m-1} \right|_{\tau}^2 \\ \text{abs. } \left| w'_{m-1} \right|_{\tau}^2 \end{array} \right\} \leq C_{m-1} r_{12}^{\Lambda}, \quad (\Lambda \text{ echter Bruch})$$

und ε_p und ε'_p durch Vergrößerung von p unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können, bei geeignet gewählten $\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$ ¹⁾.

¹⁾ ε_p ε'_p sind dabei von der Art der Funktionen u_j v_j w_j ganz unabhängig.

Wir wissen ferner, daß (nach 40 und 40'):

$$(50) \quad C_j \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\frac{3}{\varepsilon \Lambda}} \sqrt{I_{j-1} + \varepsilon C_{j-1}}, \quad I_j = \int (\theta_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2 + u_j'^2) d\tau.$$

Wir können auch schreiben:

$$(51) \quad C_j^2 \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\frac{3}{\varepsilon \Lambda}} I_{j-1} + \varepsilon C_{j-1}^2, \quad j = 1^1), 2, \dots, m-1$$

wo ε wieder irgend eine positive, im übrigen beliebig kleine Zahl vorstellt. Wir multiplizieren die Ungleichungen (51) bzw. mit

$$\varepsilon^{m-2}, \quad \varepsilon^{m-3}, \dots, \varepsilon, 1$$

und addieren, dann folgt:

$$(52) \quad C_{m-1}^2 \equiv \frac{\text{endl. Konst.}}{\frac{3}{\varepsilon \Lambda}} (I_{m-2} + \varepsilon I_{m-3} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_0) + \varepsilon^{m-1} C_0^2,$$

so daß wir die Ungleichung (48) auch so schreiben können:

$$(53) \quad I_m \equiv \varepsilon_p I_{m-1} + \varepsilon_p' \frac{\text{endl. Konst.}}{\frac{3}{\varepsilon \Lambda}} (I_{m-2} + \varepsilon I_{m-3} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_0) + \varepsilon_p' \varepsilon^{m-1} C_0^2.$$

Wir wollen zeigen, daß wir der Ungleichung (53) auch folgende Form geben können:

$$(54) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2}{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2} \equiv 2\sqrt{\varepsilon}, \\ \mu_m = \frac{4}{(m+1)\sqrt{\varepsilon^m}}, \quad \mu_{m-1} = \frac{4}{m\sqrt{\varepsilon^{m-1}}}, \end{array} \right.$$

wobei ε nach wie vor eine beliebige, positive Zahl vorstellt, die wir beliebig klein annehmen können.

Wir können in der Tat:

$$\varepsilon_p \equiv 2\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon, \quad \varepsilon_p' \equiv 2\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon$$

$$\varepsilon_p' \frac{\text{endl. Konst.}}{\frac{3}{\varepsilon \Lambda}} \text{ sowohl } \equiv 2\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon, \text{ als auch } \equiv \varepsilon^2 \frac{4(m+2)}{m(m+1)} \cdot \frac{1^2}{\sqrt{\varepsilon^m}}$$

¹⁾ Obwohl u_0, v_0, w_0 nicht Potentialfunktionen von τ sind, folgt leicht aus den Stetigkeitseigenschaften von $\Delta u_0, \Delta v_0, \Delta w_0$, daß die Ungleichung (51) auch für $j=1$ erfüllt ist.

²⁾ Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Erfüllung dieser Ungleichung keine Abhängigkeit der Zahl p von m involviert.

machen und daher die Ungleichung (53) zunächst so schreiben:

$$I_m \equiv (2\sqrt{\varepsilon} - \varepsilon)(I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \varepsilon^{m-1} C_0^2) + \sqrt{\varepsilon}^m \frac{4(m+2)}{m(m+1)} I_0$$

oder:

$$\begin{aligned} & I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \varepsilon^m C_0^2 \equiv \\ & \equiv 2\sqrt{\varepsilon} (I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \varepsilon^{m-1} C_0^2) + \\ & \quad + 2\varepsilon^{m-1} I_0 \left\{ \mu_{m-1} \sqrt{\varepsilon} - \frac{1}{2} \mu_m \varepsilon \right\}, \end{aligned}$$

das ist aber nichts anderes als die Ungleichung (54).

Wir wollen nun weiter beweisen, daß stets die Ungleichungen stattfinden:

$$\begin{aligned} (55) \quad & \frac{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2}{\mu_0 I_0 + C_0^2} \equiv \frac{I_2 + \varepsilon I_1 + \mu_2 \varepsilon^2 I_0 + \varepsilon^2 C_0^2}{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2} \equiv \dots \\ & \equiv \frac{I_k + \varepsilon I_{k-1} + \dots + \varepsilon^{k-1} I_1 + \mu_k \varepsilon^k I_0 + \varepsilon^k C_0^2}{I_{k-1} + \varepsilon I_{k-2} + \dots + \varepsilon^{k-2} I_1 + \mu_{k-1} \varepsilon^{k-1} I_0 + \varepsilon^{k-1} C_0^2}, \quad k = 2, \dots, m. \end{aligned}$$

Hierzu bedenken wir zunächst, daß infolge Green'scher Umformungen: ($j = 1, 2 \dots$)

$$\begin{aligned} I_j &= \int_{\tau} (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau = \\ &= - \int_{\tau} \left[u_j' \left\{ \frac{\partial \theta_j'}{\partial x} - \left(\frac{\partial w_j'}{\partial y} - \frac{\partial v_j'}{\partial z} \right) \right\} \right. \\ & \quad + v_j' \left\{ \frac{\partial \theta_j'}{\partial y} - \left(\frac{\partial w_j'}{\partial z} - \frac{\partial u_j'}{\partial x} \right) \right\} \\ & \quad \left. + w_j' \left\{ \frac{\partial \theta_j'}{\partial z} - \left(\frac{\partial v_j'}{\partial x} - \frac{\partial u_j'}{\partial y} \right) \right\} \right] d\tau \\ &= - \int_{\omega} [u_j' \{ \theta_j' \cos(\nu x) - \{ w_j' \cos(\nu y) - v_j' \cos(\nu z) \} \} \\ & \quad + v_j' \{ \theta_j' \cos(\nu y) - \{ u_j' \cos(\nu z) - w_j' \cos(\nu x) \} \} \\ & \quad + w_j' \{ \theta_j' \cos(\nu z) - \{ v_j' \cos(\nu x) - u_j' \cos(\nu y) \} \}] d\omega, \\ &= {}^1) - \int_{\tau} (\theta_j' \theta_{j-1}' + u_j' u_{j-1}' + v_j' v_{j-1}' + w_j' w_{j-1}') d\tau + \\ & \quad + 2 \int_{\tau} (u_j' u_{j-1}' + v_j' v_{j-1}' + w_j' w_{j-1}') d\tau, \end{aligned}$$

¹⁾ Mit Rücksicht auf (9)

ferner auch: ($j = 1, 2 \dots$)

$$\begin{aligned}
 & \int_{\tau} (\theta'_{j-1} \theta'_{j+1} + u'_{j-1} u'_{j+1} + v'_{j-1} v'_{j+1} + w'_{j-1} w'_{j+1}) d\tau = \\
 & = - \int_{\tau} \left[u'_{j+1} \left\{ \frac{\partial \theta'_{j-1}}{\partial x} - \left(\frac{\partial w'_{j-1}}{\partial y} - \frac{\partial v'_{j-1}}{\partial z} \right) \right\} \right. \\
 & \quad + v'_{j+1} \left\{ \frac{\partial \theta'_{j-1}}{\partial y} - \left(\frac{\partial u'_{j-1}}{\partial z} - \frac{\partial w'_{j-1}}{\partial x} \right) \right\} \\
 & \quad \left. + w'_{j+1} \left\{ \frac{\partial \theta'_{j-1}}{\partial z} - \left(\frac{\partial v'_{j-1}}{\partial x} - \frac{\partial u'_{j-1}}{\partial y} \right) \right\} \right] d\tau \\
 & - \int_{\omega} [u'_{j+1} \{ \theta'_{j-1} \cos(\nu x) - \{ w'_{j-1} \cos(\nu y) - v'_{j-1} \cos(\nu z) \} \} \\
 & \quad + v'_{j+1} \{ \theta'_{j-1} \cos(\nu y) - \{ u'_{j-1} \cos(\nu z) - w'_{j-1} \cos(\nu x) \} \} \\
 & \quad + w'_{j+1} \{ \theta'_{j-1} \cos(\nu z) - \{ v'_{j-1} \cos(\nu x) - u'_{j-1} \cos(\nu y) \} \}] d\omega, \\
 & = {}^1) - \int_{\tau} (\theta'_j \theta'_{j-1} + u'_j u'_{j-1} + v'_j v'_{j-1} + w'_j w'_{j-1}) d\tau + \\
 & \quad + 2 \int_{\tau} (u'_j u'_{j-1} + v'_j v'_{j-1} + w'_j w'_{j-1}) d\tau,
 \end{aligned}$$

somit:

$$\begin{aligned}
 (56) \quad & \int_{\tau} (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau = \\
 & = \int_{\tau} (\theta'_{j-1} \theta'_{j+1} + u'_{j-1} u'_{j+1} + v'_{j-1} v'_{j+1} + w'_{j-1} w'_{j+1}) d\tau, (j = 1, 2 \dots).
 \end{aligned}$$

An Stelle der hieraus mit Hilfe der Schwarz'schen Ungleichung sich ergebenden Relation:

$$I_j^2 \leq I_{j-1} I_{j+1}$$

wollen wir die Ungleichungen (55) ableiten und notieren die folgenden Formeln:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\tau} (\theta_k'^2 + u_k'^2 + v_k'^2 + w_k'^2) d\tau = \\
 & = \int_{\tau} (\theta'_{k-1} \theta'_{k+1} + u'_{k-1} u'_{k+1} + v'_{k-1} v'_{k+1} + w'_{k-1} w'_{k+1}) d\tau,
 \end{aligned}$$

¹⁾ Mit Rücksicht auf (9).

so können wir stets für irgend ein bestimmtes, endliches m , wenn wir nur p genügend groß wählen¹⁾, die Konstanten

$$\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$$

so bestimmen, daß die Ungleichungen stattfinden:

$$(58) \left\{ \begin{array}{l} \frac{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2}{4I_0 + C_0^2} \cong \frac{I_2 + \varepsilon I_1 + \mu_2 \varepsilon^2 I_0 + \varepsilon^2 C_0^2}{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2} \cong \dots \cong \\ \cong \frac{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2}{I_{m-2} + \varepsilon I_{m-3} + \dots + \varepsilon^{m-3} I_1 + \mu_{m-2} \varepsilon^{m-2} I_0 + \varepsilon^{m-2} C_0^2} \cong \\ \cong \frac{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2}{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2} \cong 2/\varepsilon. \end{array} \right.$$

Mit diesen Ungleichungen haben wir das wesentlichste Resultat unserer Untersuchung erlangt; von jetzt ab schließen wir in bekannter Weise weiter:

Man kann die Ungleichungen (58) auch für unendlich wachsende m beweisen: Man betrachte die für ein beliebiges, endliches m unseren Voraussetzungen genügenden

$$\alpha_0^{(m)} \alpha_1^{(m)} \alpha_2^{(m)} \dots \alpha_p^{(m)} 2)$$

als Koordinaten von Punkten der Kugelfläche

$$\alpha_0^2 + \alpha_1^2 + \dots + \alpha_p^2 = 1$$

in einem $p+1$ dimensionalen Raume, dann wird für die

$$\alpha_0^{(w)} \alpha_1^{(m)} \dots \alpha_p^{(m)}$$

eines gewissen Gebietes δ_m der Kugelfläche die Bedingung (58) erfüllt sein.

Wir können in gleicher Weise, bei geeignet gewählten

$$\alpha_0^{(m+1)} \alpha_1^{(m+1)} \dots \alpha_p^{(m+1)},$$

erreichen, daß

$$(59) \left\{ \begin{array}{l} \frac{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2}{4I_0 + C_0^2} \cong \frac{I_2 + \varepsilon I_1 + \mu_2 \varepsilon^2 I_0 + \varepsilon^2 C_0^2}{I_1 + \mu_1 \varepsilon I_0 + \varepsilon C_0^2} \cong \dots \cong \\ \cong \frac{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2}{I_{m-1} + \varepsilon I_{m-2} + \dots + \varepsilon^{m-2} I_1 + \mu_{m-1} \varepsilon^{m-1} I_0 + \varepsilon^{m-1} C_0^2} \cong \\ \cong \frac{I_{m+1} + \varepsilon I_m + \dots + \varepsilon^m I_1 + \mu_{m+1} \varepsilon^{m+1} I_0 + \varepsilon^{m+1} C_0^2}{I_m + \varepsilon I_{m-1} + \dots + \varepsilon^{m-1} I_1 + \mu_m \varepsilon^m I_0 + \varepsilon^m C_0^2} \cong 2/\varepsilon. \end{array} \right.$$

¹⁾ Ohne daß p vom m abhängig ist.

²⁾ Ich füge die Indices (m) zur genaueren Bezeichnung hinzu.

Die Punkte

$$\alpha_0^{(m+1)} \alpha_1^{(m+1)} \dots \alpha_p^{(m+1)},$$

welche den Bedingungen (59) genügen, werden einem Gebiete δ_{m+1} der Kugelfläche angehören, welche ganz in dem Gebiete δ_m enthalten ist, da die Bedingungen (58) eine Folge von (59) sind. In dieser Weise fortgehend sieht man, daß das entsprechende Gebiet δ_{m+2} ganz in dem Gebiet δ_{m+1} , δ_{m+3} ganz in δ_{m+2} enthalten ist, und so fort; daraus folgt, daß ein Wertsystem

$$\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_p$$

existiert, für welches die Ungleichungen (58) auch bei unendlich wachsendem m erfüllt sind, und es ergibt sich dann:

$$(60) \quad \int (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau \leq (4I_0 + C_0^2)(2/\varepsilon)^j.$$

Ist nun λ eine beliebig, aber fest gegebene Zahl, so können wir dadurch, daß wir

$$(61) \quad |2\lambda/\varepsilon| \leq L$$

machen (L irgend ein echter Bruch), erreichen, daß

$$(62) \quad \int |\lambda^j| (\theta_j'^2 + u_j'^2 + v_j'^2 + w_j'^2) d\tau \leq \text{endl. Konst. } L^j$$

wird.

Hieraus kann man wieder mit Hilfe der nach (36) und (36') folgenden Ungleichungen:

$$(63) \quad C_j \leq \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon} \text{abs. Max.} (\theta_{j-1}', u_{j-1}', v_{j-1}', w_{j-1}') + \varepsilon C_{j-1}$$

in einer der Untersuchung Ann. Ec. Norm. (3) 24, S. 51–59 vollkommen gleichlaufenden Untersuchung folgern, daß auch die Reihen:

$$(64) \quad \begin{cases} \theta' = \theta_0' + \lambda \theta_1' + \lambda^2 \theta_2' + \dots \\ u' = u_0' + \lambda u_1' + \lambda^2 u_2' + \dots \\ v' = v_0' + \lambda v_1' + \lambda^2 v_2' + \dots \\ w' = w_0' + \lambda w_1' + \lambda^2 w_2' + \dots \end{cases}$$

von der Art:

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda^j \theta_j' \\ \lambda^j u_j' \\ \lambda^j v_j' \\ \lambda^j w_j' \end{array} \right\} \leq \text{endl. Konst. } \bar{L}^j, \quad (\bar{L} \text{ echter Bruch})$$

konvergieren und von der Art:

$$(66) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs.} \left| \theta' \right|_{\frac{2}{1}} \\ \text{abs.} \left| u' \right|_{\frac{2}{1}} \\ \text{abs.} \left| v' \right|_{\frac{2}{1}} \\ \text{abs.} \left| w' \right|_{\frac{2}{1}} \end{array} \right\} \leq \text{endl. Konst. } r_{12}^{\Delta}$$

in τ stetig sind, so daß also auch alle ersten Ableitungen von $u' v' w'$ in τ von eben dieser Art stetig sind und somit die durch die Gleichungen (43) definierten Funktionen $u' v' w'$ die mit ihren ersten Ableitungen in τ eindeutigen und stetigen Lösungen des Problems (46), (47) darstellen.

§ 4.

Nach Lösung des Problems (46), (47) ergeben sich in bekannter Weise die Lösungen des ursprünglichen Problems (6), (7):

$$(67) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \frac{P}{D}, \\ v = \frac{Q}{D}, \\ w = \frac{R}{D}, \end{array} \right.$$

wo

$$(68) \quad \left\{ \begin{array}{l} D = \left| \begin{array}{cccc} \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 \dots \alpha_p \\ 1 & -\lambda & 0 \dots 0 \\ 0 & 1 & -\lambda \dots 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot \dots \cdot \\ 0 & 0 & 0 \dots 1 - \lambda \end{array} \right| \\ = (-\lambda)^p \alpha_0 + (-\lambda)^{p-1} \alpha_1 + \dots - \lambda \alpha_{p-1} + \alpha_p \end{array} \right.$$

und

$$(69) \quad \left\{ \begin{array}{l} P = \left| \begin{array}{cccc} u' & \alpha_1 & \alpha_2 \dots \alpha_p \\ u_0 & -\lambda & 0 \dots 0 \\ u_1 & 1 & -\lambda \dots 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot \dots \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \dots \cdot \\ u_{p-1} & 0 & 0 \dots 1 - \lambda \end{array} \right|, \end{array} \right.$$

analog $Q R$, bei denen nur in der ersten Vertikalreihe u durch v bzw. w zu ersetzen ist. Die Lösung des ursprünglichen Problems ist

somit nur in Frage gestellt, wenn zufällig λ eine Wurzel der Determinantengleichung

$$(70) \quad D = 0$$

ist. In diesen singulären Fällen werden die P Q R entweder identisch null, oder sie werden mit von null verschiedenen Konstanten multiplizierte biharmonische Funktionentripel (vgl. S. 838), die wir durch die Gleichungen:

$$(71) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U_k = 0, \\ \Delta V_k = 0, \\ \Delta W_k = 0, \end{array} \right\} \quad \text{in } \tau;$$

$$(72) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_k = +\lambda_k^1 \left(-U_k + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_{\frac{\tau}{2}}} \int \mathfrak{U}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_{\frac{\tau}{2}}} \int \mathfrak{V}_k \frac{d\tau}{r} \right), \\ V_k = +\lambda_k \left(-V_k + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_{\frac{\tau}{2}}} \int \mathfrak{U}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_{\frac{\tau}{2}}} \int \mathfrak{V}_k \frac{d\tau}{r} \right), \\ W_k = +\lambda_k \left(-W_k + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_{\frac{\tau}{2}}} \int \mathfrak{U}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_{\frac{\tau}{2}}} \int \mathfrak{V}_k \frac{d\tau}{r} \right), \end{array} \right\} \quad \text{an } \omega,$$

$$(72') \quad \mathfrak{U}_k \cos(\nu x) + \mathfrak{V}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{W}_k \cos(\nu z) = 0,$$

und durch die supplementäre Gleichung:

$$(73) \quad \int_{\frac{\tau}{2}} [\Theta_k^2 + \mathfrak{U}_k^2 + \mathfrak{V}_k^2 + \mathfrak{W}_k^2] d\tau = 1.$$

definieren.

Es ergibt sich, wie bei den verwandten Untersuchungen über die Poincaré'schen harmonischen Funktionen, daß die Wurzeln λ_k der Gleichung

$$D = 0,$$

denen identisch verschwindende P_k Q_k R_k entsprechen, nicht Pole der Lösungen

$$u, v, w$$

¹⁾ Bei der Definition (4), (5) der biharmonischen Funktionentripel haben wir einfach:

$$(72'') \quad k_k = \frac{2\lambda_k}{1 + \lambda_k}$$

zu setzen.

sein können, daß ferner die Wurzeln λ_k , denen biharmonische Funktionentripel entsprechen, nicht Doppelwurzeln der Gleichung

$$D = 0$$

sein können, und wir erhalten somit das folgende Resultat:

Bestehen zwischen den durch die Gleichungen (8) (9) definierten, sukzessiven Funktionen $u_j v_j w_j$ keine Relationen von der Form:

$$\begin{aligned}\beta_0 u_0 + \beta_1 u_1 + \dots + \beta_p u_p &= 0, \\ \beta_0 v_0 + \beta_1 v_1 + \dots + \beta_p v_p &= 0, \\ \beta_0 w_0 + \beta_1 w_1 + \dots + \beta_p w_p &= 0.\end{aligned}$$

wo p eine endliche Zahl,

$$\beta_0 \beta_1 \dots \beta_p$$

reelle Konstanten vorstellen, die der Gleichung:

$$\beta_0^2 + \beta_1^2 + \dots + \beta_p^2 = 1$$

genügen, so kann man für ein unterhalb einer beliebigen, endlichen Grenze liegendes $|\lambda|$ eine Lösung unseres Hauptproblem (6) (7) in der Form angeben:

$$(74) \quad \begin{aligned}u &= \frac{U(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, & v &= \frac{V(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, \\ w &= \frac{W(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)},\end{aligned}$$

wo n wieder eine endliche Zahl vorstellt,

$$\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n$$

bestimmte, voneinander verschiedene, positive oder negative, absolut genommen unterhalb der genannten endlichen Grenze liegende Zahlen sind, $U V W$ für jeden Wert von λ , der absolut genommen unter der genannten Grenze liegt, mit ihren ersten Ableitungen eindeutige und stetige Funktionen des Gebietes τ vorstellen und abgesehen von konstanten Faktoren für

$$\lambda = \lambda_k, \quad k = 1, 2 \dots n$$

in biharmonische Funktionentripel des Gebietes τ mit der zugehörigen Zahl λ_k bzw.

$$(75) \quad k_k = \frac{2\lambda_k}{1+\lambda_k}$$

übergehen.

§ 5.

Auch der vorläufig noch ausgeschlossene Fall, daß zwischen einer endlichen Zahl sukzessiver Funktionentripel u, v, w , eine lineare Abhängigkeit bestehen sollte, erledigt sich in einer bekannten Untersuchungen völlig analogen Art, und es zeigt sich, daß dieser Fall keinen Ausnahmefall von dem soeben ausgesprochenen Resultate liefert. In diesem Falle kann man nämlich — wir wollen den leicht in seiner Analogie z. B. zu der ähnlichen Untersuchung für die Poincaré'schen harmonischen Funktionen ¹⁾ ersichtlichen Beweis hier nicht ausführlich geben — u, v, w in der folgenden Form darstellen:

$$(76) \quad \begin{cases} u = \frac{a_1 U_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{a_2 U_2}{\lambda - \lambda_2} + \dots + \frac{a_n U_n}{\lambda - \lambda_n} + u_0, \\ v = \frac{a_1 V_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{a_2 V_2}{\lambda - \lambda_2} + \dots + \frac{a_n V_n}{\lambda - \lambda_n} + v_0, \quad (n \leq p), \\ w = \frac{a_1 W_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{a_2 W_2}{\lambda - \lambda_2} + \dots + \frac{a_n W_n}{\lambda - \lambda_n} + w_0, \end{cases}$$

wo die U_k, V_k, W_k harmonische Funktionentripel des Gebietes τ sind,

$$a_1 a_2 \dots a_n$$

Konstanten, die wir, wie wir bald sehen werden, in der Form

$$(77) \quad a_k = -\lambda_k \int_{\tau} (\theta_1 \Theta_k + u_1 U_k + v_1 V_k + w_1 W_k) d\tau$$

darstellen können.

Hiermit sind zunächst die die Existenz der Lösungen des Hauptproblems (6) (7) betreffenden Fragen beantwortet; was die Eindeutigkeit anbetrifft, so ist folgendes zu bemerken: Wären 2 Lösungen

$$u, v, w; \quad u', v', w'$$

des Problems vorhanden, so würde sich ergeben:

¹⁾ Man vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie, Berlin, Ferd. Dümmlers Verlag, 4. Abh. 1901, S. 19–25.

$$\Delta(u - u') = \Delta(v - v') = \Delta(w - w') = 0, \quad \text{in } \tau$$

$$\left. \begin{aligned} u - u' &= \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} (w - w') \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} (v - v') \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v - v' &= \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} (u - u') \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} (w - w') \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w - w' &= \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} (v - v') \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} (u - u') \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{aligned} \right\} \text{an } \omega,$$

d. h. 2 Lösungen des Problems (6) (7) können sich stets nur um biharmonische Tripel voneinander unterscheiden, und für Werte von λ , denen keine biharmonischen Tripel entsprechen, ist das Problem eindeutig.

Es sei übrigens hier hervorgehoben, daß alle Betrachtungen, die wir bis jetzt angestellt haben, auch genau in derselben Weise gelten, wenn die Gleichungen (6) folgendermaßen lauten:

$$(78) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta u &= f_1(x, y, z), \\ \Delta v &= f_2(x, y, z), \\ \Delta w &= f_3(x, y, z) \end{aligned} \right.$$

und von den gegebenen Funktionen f_1, f_2, f_3 nur vorausgesetzt wird, daß sie in τ (abteilungsweise) eindeutig und stetig sind und den Bedingungen genügen:

$$(79) \quad \Delta \int f_j \frac{d\tau}{r} = -4\pi f_j, \quad j = 1, 2, 3.$$

Die Definitionsgleichungen (8) für u_0, v_0, w_0 sind nur durch die Gleichungen:

$$(80) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta u_0 &= f_1, \\ \Delta v_0 &= f_2, \\ \Delta w_0 &= f_3, \end{aligned} \right\} \text{ in } \tau, \\ u_0 = v_0 = w_0 = 0 \quad \text{an } \omega$$

zu ersetzen; wir haben die Form (6) nur mit Rücksicht auf die Lösung des biharmonischen Problems gewählt, welche der Endzweck dieser Abhandlung sein soll.

§ 6.

Wir können über die biharmonischen Funktionentripel den folgenden Satz beweisen:

Ia. Die einem biharmonischen Funktionentripel zugehörige Zahl λ_k muß ihrem absoluten Werte nach stets größer als eins sein, und zwar in strengem Sinne.

Es ist in der Tat

$$\int_{\tau} \{ \Theta_k^2 + U_k^2 + V_k^2 + W_k^2 \} d\tau = k_k \int_{\tau} (U_k^2 + V_k^2 + W_k^2) d\tau,$$

somit:

$$(81) \quad \int_{\tau} \left\{ \Theta_k^2 + \left(1 - \frac{2\lambda_k}{1+\lambda_k} \right) (U_k^2 + V_k^2 + W_k^2) \right\} d\tau = 0.$$

Hieraus folgt, wenn nicht

$$\Theta_k U_k V_k W_k$$

überall in τ verschwinden sollen, was ein identisches Verschwinden der $U_k V_k W_k$ zur Folge haben würde:

$$\frac{2\lambda_k}{1+\lambda_k} \geq 1,$$

also:

$$|\lambda_k| \geq 1.$$

Aber auch der Fall

$$\lambda_k = 1$$

ist unmöglich, denn es würde

$$\int_{\tau} \Theta_k d\tau = 0$$

und, da:

$$\frac{\partial W_k}{\partial y} - \frac{\partial V_k}{\partial z} = \frac{\partial \Theta_k}{\partial x}, \dots$$

auch

$$\frac{\partial W_k}{\partial y} - \frac{\partial V_k}{\partial z} = 0, \dots$$

folgen, hieraus, daß $U_k V_k W_k$ Ableitungen ein und derselben Funktion nach x , bzw. y , z sind, deren normale Ableitungen an ω wegen

$$U_k \cos(vx) + V_k \cos(vy) + W_k \cos(vz) = 0$$

verschwinden, so daß also auch

$$U_k = \mathfrak{U}_k = \mathfrak{V}_k = 0.$$

Die Gleichung

$$U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{U}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{V}_k \cos(\nu z) = 0,$$

gilt, wie wir gesehen haben, für alle biharmonischen Funktionentripel, welche sich bei der Lösung unseres Hauptproblems ergeben; im übrigen bedarf natürlich diese Behauptung für irgend ein harmonisches Funktionentripel, das den Grenzbedingungen

$$U_k = \frac{k_k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \mathfrak{U}_k \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \mathfrak{V}_k \frac{d\tau}{r} \right\}, \dots \text{ an } \omega$$

genügt, einer besonderen Begründung. Man erhält durch die Operation:

$$\left\{ \frac{\partial(\quad)}{\partial y} - \frac{\partial(\quad)}{\partial z} \right\} \cos(\nu x) + \left\{ \frac{\partial(\quad)}{\partial z} - \frac{\partial(\quad)}{\partial x} \right\} \cos(\nu y) + \left\{ \frac{\partial(\quad)}{\partial x} - \frac{\partial(\quad)}{\partial y} \right\} \cos(\nu z)$$

die Relation:

$$(1 - k_k) (U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{U}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{V}_k \cos(\nu z)) = \\ = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial \nu} \int_{\omega} \{ U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{U}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{V}_k \cos(\nu z) \} \frac{d\omega}{r},$$

oder, wenn wir

$$\psi_k = \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \{ U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{U}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{V}_k \cos(\nu z) \} \frac{d\omega}{r}$$

setzen:

$$\left| \frac{\partial \psi_k}{\partial \nu} \right|_a - \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial \nu} \right|_i = \lambda_k \left\{ \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial \nu} \right|_a + \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial \nu} \right|_i \right\},$$

d. h. wenn nicht zufällig

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \{ U_k \cos(\nu x) + \mathfrak{U}_k \cos(\nu y) + \mathfrak{V}_k \cos(\nu z) \} \frac{d\omega}{r}$$

eine Poincaré'sche Fundamentalfunktion mit der zugehörigen Zahl λ_k ist ¹⁾, besteht immer die Relation:

¹⁾ Vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie, (Ferd. Dümmlers, Verlag, Berlin) 5. Abhandlung 1901.

$$U_k \cos(\nu x) + V_k \cos(\nu y) + W_k \cos(\nu z) = 0.$$

Auch für die Poincaré'schen Fundamentalfunktionen ist bekanntlich stets:

$$|\lambda| > 1$$

oder

$$\lambda = +1;$$

dieser letztere Fall ist aber hier ausgeschlossen, weil jedenfalls:

$$\int_{\omega} \{U_k \cos(\nu x) + V_k \cos(\nu y) + W_k \cos(\nu z)\} d\omega = 0$$

ist. Wir können daher den folgenden Zusatz zu I aussprechen:

Zusatz zu Ia. Jedes Tripel von Potentialfunktionen, das den Grenzbedingungen:

$$(82) \quad U_k = \frac{k_k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} V_k \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} W_k \frac{d\tau}{r} \right\}, \dots \text{ an } \omega$$

genügt, erfüllt die Relation

$$(83) \quad U_k \cos(\nu x) + V_k \cos(\nu y) + W_k \cos(\nu z) = 0,$$

falls nicht die Funktion:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \{U_k \cos(\nu x) + V_k \cos(\nu y) + W_k \cos(\nu z)\} \frac{d\omega}{r}$$

eine Poincaré'sche Fundamentalfunktion mit der zugehörigen Zahl λ_k ist.

Ib. Die mögliche Zahl linear unabhängiger biharmonischer Funktionentripel, deren zugehörige Zahlen in einem endlichen Intervall:

$$1 < |\lambda_k| \leq m$$

liegen, ist endlich.

Zum Beweise denken wir uns die Reihen:

$$\begin{aligned} u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots \\ v_1 + \lambda v_2 + \lambda^2 v_3 + \dots \\ w_1 + \lambda w_2 + \lambda^2 w_3 + \dots \end{aligned}$$

so gebildet, daß:

$$u_1 = U_k,$$

$$v_1 = V_k,$$

$$w_1 = W_k,$$

wo $U_k V_k W_k$ ein biharmonisches Funktionentripel ist, und die Funktionen $u_2 v_2 w_2 \dots$ sukzessive aus $u v w$ mit Hilfe der Definitionsformeln (9) zu bilden sind; es wird:

$$u_2 = \frac{U_k}{\lambda_k}, \dots$$

$$u_3 = \frac{U_k}{\lambda_k^2}, \dots$$

$$\dots$$

somit:

$$u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots = \frac{\lambda_k}{\lambda_k - \lambda} U_k, \dots \quad (\lambda < \lambda_k),$$

Setzt man:

$$u_1 = \alpha_1 U_1 + \alpha_2 U_2 + \dots + \alpha_p U_p,$$

$$v_1 = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \dots + \alpha_p V_p,$$

$$w_1 = \alpha_1 W_1 + \alpha_2 W_2 + \dots + \alpha_p W_p,$$

wo $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p$ Konstanten, $U_j V_j W_j$ ($j = 1, 2 \dots p$) biharmonische Funktionentripel sind, so werden die entsprechenden Reihen:

$$u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots = - \sum_j^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} U_j,$$

$$v_1 + \lambda v_2 + \lambda^2 v_3 + \dots = - \sum_j^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} V_j,$$

$$w_1 + \lambda w_2 + \lambda^2 w_3 + \dots = - \sum_j^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} W_j,$$

solange $|\lambda|$ kleiner als die kleinste der Zahlen $\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_p$, absolut genommen, ist. Existierten nun in dem Intervalle

$$1 < |\lambda| \leq m$$

unendlich viele, linear unabhängige biharmonische Funktionentripel, so könnte man dadurch, daß man die Zahl p genügend groß wählt, nach unseren früheren Betrachtungen die Reihen

$$\begin{aligned}u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots, \\v_1 + \lambda v_2 + \lambda^2 v_3 + \dots, \\w_1 + \lambda w_2 + \lambda^2 w_3 + \dots,\end{aligned}$$

stets konvergent machen, so daß diese Reihen mit ihren ersten Ableitungen stetige Funktionen der Stelle in τ darstellen. Nun ist aber, wie wir soeben gesehen haben, auch

$$u_1 + \lambda u_2 + \lambda^2 u_3 + \dots = - \sum_{j=1}^p \frac{\alpha_j \lambda_j}{\lambda - \lambda_j} U_j, \dots$$

solange λ , absolut genommen, kleiner als das kleinste $|\lambda_j|$ ist, und diese Ausdrücke werden unendlich, wenn nicht gleichzeitig die entsprechenden $\alpha_j U_j \dots$ verschwinden; diese können aber nicht alle gleichzeitig verschwinden, und es ergibt sich somit ein Widerspruch gegen die Voraussetzung, daß dem endlichen Intervalle

$$1 < |\lambda| \leq m$$

eine unendliche Zahl von biharmonischen Tripeln zugehören soll.

Zusatz 1 zu I b. Die Anzahl der möglichen linear unabhängigen biharmonischen Tripel mit derselben zugehörigen Zahl λ_k ist endlich.

Zusatz 2 zu I b. Die Zahlen k_k genügen der Ungleichung:

$$(84) \quad 1 < k < \infty,$$

und eine Häufungsstelle kann nur an der Stelle

$$(85) \quad k = 2$$

vorhanden sein.

In der Tat ist dieselbe auch an der Stelle

$$k = 2$$

vorhanden, wie durch die im Anhang zu beweisende Entwicklungsfähigkeit je dreier Potentialfunktionen von gewissen Stetigkeitseigenschaften nach den biharmonischen Funktionentripeln hervorgeht.

I c. Sind $U_i V_i W_i$ und $U_k V_k W_k$ zwei biharmonische Funktionentripel mit voneinander verschiedenen Zahlen λ_i und λ_k , so ist:

$$(86) \quad \int (\mathcal{O}_i \mathcal{O}_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = 0.$$

Es ist in der Tat:

$$\begin{aligned} & \int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = \\ & = \lambda_i \int_i (-\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau, \end{aligned}$$

und auch:

$$\begin{aligned} & \int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = \\ & = \lambda_k \int_i (-\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau, \end{aligned}$$

somit

$$\left(\frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_k}\right) \int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = 0,$$

und

$$\int_i (\Theta_i \Theta_k + \mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = 0,$$

sobald:

$$\lambda_i \neq \lambda_k.$$

Es ergibt sich auch in diesem Falle:

$$(87) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int_i \Theta_i \Theta_k d\tau = 0, \\ \int_i (\mathfrak{U}_i \mathfrak{U}_k + \mathfrak{V}_i \mathfrak{V}_k + \mathfrak{W}_i \mathfrak{W}_k) d\tau = 0. \end{array} \right.$$

Zusatz zu I c. Lassen sich 3 Potentialfunktionen u v w nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickeln:

$$(88) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = C_1 U_1 + C_2 U_2 + \dots, \\ v = C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots, \\ w = C_1 W_1 + C_2 W_2 + \dots, \end{array} \right.$$

so kann man unmittelbar die Koeffizienten der Entwicklungen angeben, es ist

$$\begin{aligned} (89) \quad C_j &= \int_i (\theta \Theta_j + \mathfrak{u} \mathfrak{U}_j + \mathfrak{v} \mathfrak{V}_j + \mathfrak{w} \mathfrak{W}_j) d\tau = \frac{2\lambda_j}{\lambda_j - 1} \int_i \theta \Theta_j d\tau = \\ &= \frac{2\lambda_j}{\lambda_j + 1} \int_i (\mathfrak{u} \mathfrak{U}_j + \mathfrak{v} \mathfrak{V}_j + \mathfrak{w} \mathfrak{W}_j) d\tau. \end{aligned}$$

Es folgt das unmittelbar mit Hilfe der Formeln (86) und (73).

Allgemeine Untersuchungen über die Möglichkeit derartiger Entwicklungen geben wir im Anhang zu dieser Arbeit.

§ 7.

Wir gehen nunmehr zur Lösung des in der Einleitung genannten biharmonischen Problems:

$$(90) \quad \left. \begin{aligned} \Delta \Delta \varphi &= f \quad \text{in } \tau, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{an } \omega$$

über. Nach dem Satze I a wird das Problem (6) (7) für den Fall:

$$\lambda = 1$$

also das Problem:

$$(91) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta u &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int f \frac{d\tau}{r} \end{aligned} \right\} \text{in } \tau,$$

$$\left\{ \begin{aligned} u &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int w \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int u \frac{d\tau}{r}, \\ v &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int u \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int v \frac{d\tau}{r}, \\ w &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int v \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int w \frac{d\tau}{r} \end{aligned} \right\} \text{an } \omega$$

stets gelöst durch die Reihen:

$$(92) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= u_0 + u_1 + u_2 + \dots, \\ v &= v_0 + v_1 + v_2 + \dots, \\ w &= w_0 + w_1 + w_2 + \dots, \end{aligned} \right.$$

wo die Funktionen u_j , v_j , w_j sukzessive durch die folgenden Formeln zu bestimmen sind:

$$(93) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_i f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta v_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_i f \frac{d\tau}{r}, \\ \Delta w_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_i f \frac{d\tau}{r}, \\ u_0 = v_0 = w_0 = 0, \quad \text{an } \omega; \end{array} \right. \quad \text{in } \tau,$$

$$(94) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u_j = \Delta v_j = \Delta w_j = 0, \quad \text{in } \tau, \\ u_j = -u_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_i w_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{3\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_i v_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -v_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_i u_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_i w_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -w_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_i v_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_i u_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \end{array} \right. \quad \text{an } \omega, \quad j=1, 2, \dots$$

Die Reihen (92) konvergieren in τ mit ihren ersten Ableitungen gleichmäßig, und die Funktionen θ , u , v , w , sind von der Art:

$$(95) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{abs. } \left| \theta \right|_1^2 \\ \text{abs. } \left| u \right|_1^2 \\ \text{abs. } \left| v \right|_1^2 \\ \text{abs. } \left| w \right|_1^2 \end{array} \right\} \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (0 < \Lambda < 1)$$

in τ stetig, so daß dasselbe auch von allen ersten Ableitungen von u , v , w gilt (man vgl. den Schluß von § 3).

Ich setze nun:

$$(96) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_i \theta \frac{d\tau}{r}$$

und behaupte, daß diese Funktion φ die Lösung des biharmonischen Problems (90) darstellt.

Einmal ist nämlich

$$\Delta \varphi = \theta,$$

somit nach den drei ersten Gleichungen (91):

$$\Delta\Delta\varphi = f,$$

andererseits lassen sich die 3 Funktionen

$$u - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial y} \int_{\mathfrak{i}} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\mathfrak{i}} v \frac{d\tau}{r} \right), \dots$$

die an ω verschwinden, in der Form darstellen:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial y} \int_{\mathfrak{i}} w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_{\mathfrak{i}} v \frac{d\tau}{r} \right) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\mathfrak{i}} \theta \frac{d\tau}{r}, \\ v - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial z} \int_{\mathfrak{i}} u \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_{\mathfrak{i}} w \frac{d\tau}{r} \right) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\mathfrak{i}} \theta \frac{d\tau}{r}, \\ w - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial x} \int_{\mathfrak{i}} v \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_{\mathfrak{i}} u \frac{d\tau}{r} \right) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\mathfrak{i}} \theta \frac{d\tau}{r}, \end{aligned} \right\} \text{ in } \tau.$$

so daß also auch an ω :

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0,$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0.$$

Wir können also als Lösung unserer in der Einleitung gestellten Aufgabe den folgenden Satz aussprechen:

II. Sei $f(x, y, z)$ eine in τ (abteilungsweise) stetige Funktion, welche der Bedingung:

$$(97) \quad \Delta \int_{\mathfrak{i}} f \frac{d\tau}{r} = -4\pi f$$

genügt, dann kann man stets eine mit ihren ersten und zweiten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Funktion φ finden, welche den Bedingungen genügt:

$$(98) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta\Delta\varphi = f, & \text{in } \tau, \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0, & \text{an } \omega \end{array} \right.$$

Man bilde zu diesem Zwecke sukzessive die Funktionen u, v, w ($j=0, 1, 2 \dots$) mit Hilfe der Formeln (93) (94) und setze:

$$(99) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = u_0 + u_1 + u_2 + \dots, \\ v = v_0 + v_1 + v_2 + \dots, \\ w = w_0 + w_1 + w_2 + \dots, \end{array} \right.$$

Dann ist:

$$(100) \quad \varphi = - \frac{1}{4\pi} \int_i \theta \frac{d\tau}{r}$$

die Lösung der Aufgabe.

Zusatz 1 zu II. Die Funktion φ verschwindet an ω , so daß die Gleichungen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0, \quad \text{an } \omega$$

auch in der Form

$$(101) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 0 \end{array} \right\} \quad \text{an } \omega$$

geschrieben werden können.

In der Tat, es ist

$$\int_i \theta_0 d\tau = - \int_i (u_0 \cos(\nu x) + v_0 \cos(\nu y) + w_0 \cos(\nu z)) d\omega = 0,$$

woraus sukzessive

$$\int_i \theta_j d\tau = 0, \quad j = 1, 2, \dots$$

folgt, somit auch

$$\int_i \theta d\tau = 0,$$

und daraus folgt die Behauptung.

Zusatz 2 zu II. Die zweiten Ableitungen von φ sind in τ von der Art

$$\text{abs. } \left| \frac{\partial^2 \varphi}{\partial h \partial h'} \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r_{12}^\Lambda, \quad (0 < \Lambda < 1)$$

stetig¹⁾).

¹⁾ Falls

$$\text{abs. } |f|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r_{12}^\lambda, \quad (0 < \lambda < 1)$$

vorausgesetzt wird, kann man auch — bei etwas engeren Annahmen über die Ste-

Es folgt dies unmittelbar aus der ersten Formel (95) mit Rücksicht auf den Satz II. S. 29 meiner Abhandlung: Sur les équations de l'élasticité in den Ann. de l'Ec. Norm. (3) 24, S. 29.

Zusatz 3 zu II. Es gibt nur eine einzige, mit ihren ersten und zweiten Ableitungen in τ eindeutige und stetige Funktion $\varphi(x, y, z)$, welche den Bedingungen genügt:

$$\Delta\varphi + \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} f \frac{d\tau}{r}$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Innenraumes,

$$\left. \begin{array}{l} \varphi = 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 0 \end{array} \right\} \text{ an } \omega^2).$$

In der Tat, nehmen wir an, es seien φ_1 und φ_2 zwei mit ihren ersten und zweiten in τ eindeutige und stetige Funktionen, und es sei

$$\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Innenraumes,

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_2 - \varphi_1 = 0, \\ \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} = 0, \end{array} \right\} \text{ an } \omega;$$

dann folgt:

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \left\{ \left(\Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right)^2 \right\} d\tau = & - \int_{\tau} \left\{ \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial x} \frac{\partial \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial x} + \right. \\ & + \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial y} \frac{\partial \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial y} + \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial z} \frac{\partial \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial z} \left. \right\} d\tau \\ & - \int_{\omega} \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) d\omega \end{aligned}$$

tigkeit der Krümmung von ω — die Stetigkeit der dritten Ableitungen von φ in τ nachweisen.

¹⁾ Ich gebrauche den Ausdruck „stetige allgemeine Potentialfunktion“ für „harmonische Funktion“, weil mit diesem Ausdruck oft ein anderer Sinn verbunden wird.

²⁾ Zusatz 3 zu II wird, wenn ω nicht auch die Querschnitte mehrfach zusammenhängender Räume mitumfassen soll, in dieser Form nur für einfach zusammenhängende Räume gelten.

oder:

$$\begin{aligned} & \int_{i'} \left\{ \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right\}^2 = \\ & = \int_{\omega'} \left[(\varphi_2 - \varphi_1) \frac{\partial \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} - \frac{\partial (\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \right] d\omega, \end{aligned}$$

wenn i' der Innenraum einer ganz innerhalb ω gelegenen Fläche ω' ist.

Denken wir uns die Fläche ω' so konstruiert, daß man auf allen inneren Normalen von ω die Punkte konstruiert, welche von ω die Entfernung ϱ haben, wobei man ϱ klein genug wählt, so hat man auf ω' :

$$|\varphi_2 - \varphi_1|_{\omega'} = |\varphi_2 - \varphi_1|_{\omega} + \varrho \left\{ \left| \frac{\partial (\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} \right|_{\omega} + \varepsilon \right\},$$

oder:

$$|\varphi_2 - \varphi_1|_{\omega'} = \varrho \varepsilon$$

wo ε durch Verkleinerung von ϱ unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann; andererseits ist, da $\Delta(\varphi_2 - \varphi_1)$ eine stetige, allgemeine Potentialfunktion des Gebietes τ ist, auf ω' :

$$\left| \frac{\partial \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial \nu} \right| \leq \frac{\text{endl. Konst. Max. abs. } \Delta(\varphi_2 - \varphi_1)}{\varrho},$$

wo die endliche Konstante nur von der Gestalt der Fläche ω abhängt. Es folgt somit aus der Formel für

$$\int_{i'} \{ \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \}^2 d\tau,$$

wenn man ϱ unendlich abnehmen läßt:

$$\int_{i'} \{ \Delta(\varphi_2 - \varphi_1) \}^2 d\tau = 0,$$

somit:

$$\Delta(\varphi_2 - \varphi_1) = 0, \quad \text{in } \tau,$$

und:

$$\varphi_2 = \varphi_1 \quad \text{in } \tau.$$

~~~~~

## Anhang.

Über Reihenentwickelungen nach den biharmonischen Funktionentripeln.

## § 8.

Wir haben gesehen, daß wir in dem Falle, in dem wir 3 Potentialfunktionen  $u, v, w$  nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickeln können:

$$(102) \quad \begin{cases} u = C_1 U_1 + C_2 U_2 + \dots, \\ v = C_1 V_1 + C_2 V_2 + \dots, \\ w = C_1 W_1 + C_2 W_2 + \dots, \end{cases}$$

wir sofort im stande sind, die Koeffizienten der Entwickelungen anzugeben:

$$(103) \quad C_j = \int_i (\theta \Theta_j + u \mathfrak{U}_j + v \mathfrak{V}_j + w \mathfrak{W}_j) d\tau.$$

Es handelt sich darum, möglichst allgemeine, hinreichende Bedingungen für die Möglichkeit solcher Entwickelungen zu finden. Wir wollen von dem Problem ausgehen, 3 Potentialfunktionen  $u, v, w$  zu suchen, welche den Grenzbedingungen:

$$(104) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= \varphi_1 + \lambda \left[ \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_i w \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_i v \frac{d\tau}{r} \right\} - u \right], \\ v &= \varphi_2 + \lambda \left[ \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_i u \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_i w \frac{d\tau}{r} \right\} - v \right], \\ w &= \varphi_3 + \lambda \left[ \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_i v \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_i u \frac{d\tau}{r} \right\} - w \right] \end{aligned} \right\} \quad \text{an } \omega$$

genügen, wobei die Funktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  gegebene Funktionen der Stelle an der Oberfläche  $\omega$  sein sollen, die nur der Bedingung genügen, daß die 3 Potentialfunktionen  $u_0, v_0, w_0$  mit den Randwerten  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  in der Form darstellbar sind:

$$(105) \quad u_0 = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_i \theta_0 \frac{d\tau}{r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_i w_0 \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_i v_0 \frac{d\tau}{r}, \dots$$



und daß ihre erste Ableitungen von der Art

$$(106) \quad \text{abs.} \left| \frac{\partial u_0}{\partial h} \right|_1^2, \quad \text{abs.} \left| \frac{\partial v_0}{\partial h} \right|_1^2, \quad \text{abs.} \left| \frac{\partial w_0}{\partial h} \right| \leq \text{endl. Konst. } r_{12}^\Lambda (\Lambda > 0),$$

in  $\tau$  stetig sind. Das Problem findet offenbar, genau wie das ursprüngliche Hauptproblem (6) (7), seine Lösung durch die Methode der sukzessiven Näherungen. Die Lösung ist von der Form:

$$(107) \quad u = \frac{U(\lambda^*), x, y, z}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, \quad v = \frac{U(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)}, \\ w = \frac{W(\lambda, x, y, z)}{(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) \dots (\lambda - \lambda_n)},$$

für irgend ein unterhalb einer beliebigen, endlichen Größe  $m$  liegendes  $|\lambda|$ , wo  $n$  wieder eine endliche Zahl vorstellt,

$$\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n$$

bestimmte, voneinander verschiedene, positive oder negative Zahlen, die, absolut genommen, unterhalb der genannten, endlichen Grenze liegen und größer als eins sind,  $U \ V \ W$  Potentialfunktionen des Gebietes  $\tau$ , die für

$$\lambda = \lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n,$$

abgesehen von konstanten Faktoren, in biharmonische Tripelfunktionen des Gebietes  $\tau$  übergehen.

Wir verstehen unter  $u_0 \ v_0 \ w_0$  die Potentialfunktionen des Gebietes  $\tau$  mit den Randwerten  $\varphi_1 \ \varphi_2 \ \varphi_3$  und definieren die Funktionen:

$$(108) \quad \begin{cases} R_m = u_0 - C_1 U_1 - C_2 U_2 - \dots - C_n U_n, \\ S_m = v_0 - C_1 V_1 - C_2 V_2 - \dots - C_n V_n, \\ T_m = w_0 - C_1 W_1 - C_2 W_2 - \dots - C_n W_n, \end{cases}$$

wo:

$$(109) \quad C_j = \int_i (\theta_0 \Theta_j + u_0 \mathfrak{U}_j + v_0 \mathfrak{V}_j + w_0 \mathfrak{W}_j) d\tau,$$

entsprechend den  $n$  Polen  $u \ v \ w$  von in einem Intervalle

$$(110) \quad 1 < |\lambda| < m$$

\*) Wir setzen wieder:

$$k = \frac{2\lambda}{1 + \lambda}$$

von  $\lambda$ . Wir wollen zunächst sehen, unter welchen Bedingungen wir von dem Ausdruck

$$\int_i \{ \tau_m^2 + \Re_m^2 + \Im_m^2 + \mathfrak{T}_m^2 \} d\tau^1)$$

nachweisen können, daß er durch Vergrößerung von  $m$  unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden kann. Wir betrachten zu diesem Zwecke die Potentialfunktionen  $u' v' w'$ , welche den Grenzbedingungen:

$$(111) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = R_m + \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \int_i w' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z} \int_i w' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v' = S_m + \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \int_i u' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x} \int_i u' \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w' = T_m + \frac{k}{4\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \int_i v' \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y} \int_i v' \frac{d\tau}{r} \right\} \end{array} \right\} \text{ an } \omega$$

genügen, und die in analoger Weise zu bilden sind, wie in dem Falle, daß rechts statt  $R_m S_m T_m$  einfacher  $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3$  stehen; wir wollen zunächst zeigen, daß die früheren Werte

$$\lambda = \lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n$$

nicht Pole des Funktionentripels  $u' v' w'$  sein können.

Es ergibt sich in der Tat aus den Gleichungen (111):

$$\begin{aligned} k_j \int_i (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{V}_j + w' \mathfrak{W}_j) d\tau &= \\ &= k_j \int_i (\tau_m \Theta_j + \Re_m \mathfrak{U}_j + \Im_m \mathfrak{V}_j + \mathfrak{T}_m \mathfrak{W}_j) d\tau \\ &+ \frac{k k_j}{4\pi} \int_i (u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{V}_j + w' \mathfrak{W}_j) d\tau, \\ &= \frac{k k_j}{4\pi} \int_i (u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{V}_j + w' \mathfrak{W}_j) d\tau \end{aligned}$$

1) Wir setzen:

$$\tau_m = \frac{\partial R_m}{\partial x} + \frac{\partial S_m}{\partial y} + \frac{\partial T_m}{\partial z}, \quad \Re_m = \frac{\partial T_m}{\partial y} - \frac{\partial S_m}{\partial z}, \dots$$

da:

$$\int_i (\tau_m \Theta + \Re_m \mathfrak{U}_j + \Im_m \mathfrak{V} + \mathfrak{T}_m \mathfrak{X}_j) d\tau = 0,$$

oder:

$$\begin{aligned} k_j \int_i (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{V}_j + w' \mathfrak{X}_j) d\tau &= \\ &= -\frac{k k_j}{4\pi} \int_{\omega} \left[ \{ (\theta' \cos(vx) - \{w' \cos(vy) - v' \cos(vz)\}) \right. \\ &\quad \left. \left\{ \frac{\partial}{\partial y_i} \int \mathfrak{X}'_j \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z_i} \int \mathfrak{X}'_i \frac{d\tau}{r} \right\} + \dots \right] d\omega, \\ &= k \int_i (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{V}_j + w' \mathfrak{X}_j) d\tau, \end{aligned}$$

also:

$$(112) \quad (k - k_j) \int_i (\theta' \Theta_j + u' \mathfrak{U}_j + v' \mathfrak{V}_j + w' \mathfrak{X}_j) d\tau = 0.$$

Ist  $|\lambda_1|$  das kleinste  $|\lambda|$ , so ist, wenn wir die Potentialfunktionen  $u'_j, v'_j, w'_j$  ( $j = 0, 1, 2 \dots$ ) durch die Gleichungen:

$$(113) \quad \left\{ \begin{array}{l} u'_0 = R_m, \\ v'_0 = S_m, \\ w'_0 = T_m, \\ u'_j = -u'_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial y_i} \int w'_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial z_i} \int v'_{j-1} \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ v'_j = -v'_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial z_i} \int u'_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial x_i} \int w'_{j-1} \frac{d\tau}{r} \right\}, \\ w'_j = -w'_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} \int v'_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{\partial}{\partial y_i} \int u'_{j-1} \frac{d\tau}{r} \right\}, \end{array} \right\} \quad j=1, 2, \dots \quad \text{an } \omega,$$

definieren:

$$(114) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = u'_0 + \lambda u'_1 + \lambda^2 u'_2 + \dots = u - \sum_j^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} U_j, \\ v' = v'_0 + \lambda v'_1 + \lambda^2 v'_2 + \dots = v - \sum_j^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} V_j, \\ w' = w'_0 + \lambda w'_1 + \lambda^2 w'_2 + \dots = w - \sum_j^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} W_j. \end{array} \right.$$



Es ist ferner nach dem früher erlangten Resultat (92):

$$(115) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = \frac{\gamma_1 U_1}{\lambda_1 - \lambda} + U', \\ v = \frac{\gamma_1 V_1}{\lambda_1 - \lambda} + V', \\ w = \frac{\gamma_1 W_1}{\lambda_1 - \lambda} + W', \end{array} \right.$$

wo  $\gamma_1$  eine Konstante,  $U' V' W'$  Größen darstellen, die auch für

$$\lim (\lambda_1 - \lambda) = 0$$

endlich bleiben; es folgt somit aus (99):

$$(116^a) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) \frac{U_1}{\lambda_1 - \lambda} + U' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} U_j, \\ v' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) \frac{V_1}{\lambda_1 - \lambda} + V' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} V_j, \\ w' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) \frac{W_1}{\lambda_1 - \lambda} + W' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} W_j \end{array} \right.$$

oder:

$$(116^b) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\lambda_1 - \lambda) u' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) U_1 + \varepsilon_1, \\ (\lambda_1 - \lambda) v' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) V_1 + \varepsilon_2, \\ (\lambda_1 - \lambda) w' = (\gamma_1 - C_1 \lambda_1) W_1 + \varepsilon_3, \end{array} \right.$$

wo  $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3$  durch Verkleinerung von  $(\lambda_1 - \lambda)$  unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können.

Hieraus ergibt sich mit Benützung von (112) — diese Gleichung gilt, wie nahe wir auch  $\lambda$  an  $\lambda_1$  heranrücken lassen: — durch Übergang zur Grenze

$$\lim (\lambda - \lambda_1) = 0,$$

es muß

$$\gamma_1 - C_1 \lambda_1 = 0$$

sein, somit:

$$(117) \quad \left\{ \begin{array}{l} u' = U' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} U_j, \\ v' = V' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} V_j, \\ w' = W' - \sum_{j=2}^n \frac{C_j \lambda_j}{\lambda_j - \lambda} W_j \end{array} \right.$$

wo  $U'$   $V'$   $W'$  endlich bleiben, wie nahe wir auch  $\lambda$  an  $\lambda_1$  heranrücken lassen.

Die Stelle

$$\lambda = \lambda_1$$

ist somit kein Pol für die Lösungen  $u'$   $v'$   $w'$ , dieselben können überhaupt keinen Pol

$$|\lambda| \leq |\lambda_1|$$

haben. Die Reihen (114) konvergieren daher nicht bloß für alle Werte von  $\lambda$ , die absolut genommen kleiner als  $\lambda_1$  sind, sondern für alle  $\lambda$ , die absolut genommen kleiner sind, als das nächstgrößere  $|\lambda_2|$ ; wir können nun in analoger Weise weiterschließen und finden, daß die Reihen (114) für alle  $\lambda$ , deren Werte absolut genommen kleiner als  $m$  sind, konvergieren; wir können aus dieser Konvergenz schließen, es ist:

$$(118) \quad \frac{\int_0^1 (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau}{\int_0^1 (\tau_m^2 + \Re_m^2 + \Im_m^2 + \mathfrak{T}_m^2) d\tau} \leq \frac{1}{m^2};$$

es bestehen nämlich nach einer früheren Betrachtung <sup>1)</sup> die Ungleichungen:

<sup>1)</sup> Vgl. S. 857, Formel (56).

$$\begin{aligned}
& \frac{\int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau}{\int (\tau_m^2 + \mathfrak{H}_m^2 + \mathfrak{C}_m^2 + \mathfrak{Z}_m^2) d\tau} \equiv \frac{\int (\theta_2'^2 + u_2'^2 + v_2'^2 + w_2'^2) d\tau}{\int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_4'^2) d\tau} \equiv \\
& \equiv \frac{\int (\theta_k'^2 + u_k'^2 + v_k'^2 + w_k'^2) d\tau}{\int (\theta_{k-1}'^2 + u_{k-1}'^2 + v_{k-1}'^2 + w_{k-1}'^2) d\tau} \equiv \dots;
\end{aligned}$$

wäre nun

$$\frac{\int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau}{\int (\tau_m^2 + \mathfrak{H}_m^2 + \mathfrak{C}_m^2 + \mathfrak{Z}_m^2) d\tau} > \frac{1}{m^2},$$

so würde hieraus folgen:

$$\lambda^{2k} \int (\theta_k'^2 + u_k'^2 + v_k'^2 + w_k'^2) d\tau > \left(\frac{\lambda}{m}\right)^{2k} \int (\tau_m^2 + \mathfrak{H}_m^2 + \mathfrak{C}_m^2 + \mathfrak{Z}_m^2) d\tau,$$

und das würde der Konvergenz der Reihen (114) für

$$|\lambda| = m$$

widersprechen. Damit ist tatsächlich die Ungleichung (118) bewiesen.

Da:

$$\begin{aligned}
(119) \quad & \int (\tau_m^2 + \mathfrak{H}_m^2 + \mathfrak{C}_m^2 + \mathfrak{Z}_m^2) d\tau = \\
& = \int (\theta_0^2 + u_0^2 + v_0^2 + w_0^2) d\tau - C_1^2 - C_2^2 - \dots - C_n^2
\end{aligned}$$

eine mit wachsendem  $m$  stets abnehmende Größe und ihrer Natur nach stets positiv ist, so ist diese Größe auch bei unendlich wachsendem  $m$  endlich, und es folgt jedenfalls:

$$(120) \quad \int (\theta_1'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + w_1'^2) d\tau \equiv \text{endl. Konst.} \frac{1}{m^2}$$

Dieses Resultat zeigt uns, daß wir das Integral:



$$\int_{\tau} (\tau_m^2 + \Re_m^2 + \Im_m^2 + \Xi_m^2) d\tau$$

durch Vergrößerung von  $m$  unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabdrücken können, wenn wir 3 Potentialfunktionen  $\hat{u}$   $\hat{v}$   $\hat{w}$  des Gebietes  $\tau$  angeben können, welche die Bedingungen erfüllen:

$$(121) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_1 = -\hat{u} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \hat{w} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \hat{v} \frac{d\tau}{r}, \\ \varphi_2 = -\hat{v} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\tau} \hat{u} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} \hat{w} \frac{d\tau}{r}, \\ \varphi_3 = -\hat{w} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\tau} \hat{v} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\tau} \hat{u} \frac{d\tau}{r}. \end{array} \right.$$

Kann man nun aus der Ungleichung (120) schließen, daß auch  $|u'_1|$   $|v'_1|$   $|w'_1|$  durch Vergrößerung von  $m$  unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können, somit auch

$$R_m \ S_m \ T_m$$

bei Voraussetzung der Existenz der Potentialfunktionen  $\hat{u}$   $\hat{v}$   $\hat{w}$ ?

Wir werden uns zur Erörterung dieser Frage des folgenden Hilfssatzes bedienen:

**Hilfssatz.** Für jedes biharmonische Funktionentripel  $U, V, W$ , ist:

$$(122) \quad |\Theta_j|_i^2, |\mathbb{I}_j|_i^2, |\mathbb{J}_j|_i^2, |\mathbb{K}_j|_i^2 \leq |\lambda_j|^{\frac{3}{\Lambda}} \cdot c \ r^{\Lambda_{12}},$$

wo  $\Lambda$  einen beliebigen echten Bruch darstellt und  $c$  eine endliche Konstante, die lediglich von der Gestalt der Fläche  $\omega$  und der Wahl von  $\Lambda$  abhängt.

Es ist den Formeln (40) und (40') entsprechend:

$$c_j \leq \frac{\text{endl. Konst.}}{\varepsilon^{\frac{3}{\Lambda}}} + \varepsilon c_j |\lambda_j|,$$

wenn wir

$$|\Theta_j|_i^2, |\mathbb{I}_j|_i^2, |\mathbb{J}_j|_i^2, |\mathbb{K}_j|_i^2 \leq c_j r^{\Lambda_{12}}$$

setzen. Somit folgt die Behauptung, wenn wir

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{|\lambda_j|}, \quad \alpha < 1,$$

machen.



wobei  $\Delta$  einen beliebigen echten Bruch vorstellt, solange:

$$3 - j\Delta \leq 0;$$

sobald:

$$3 - j\Delta \equiv 0$$

erhalten wir:

$$(124^b) \quad |\theta'_j|, |u'_j|, |v'_j|, |w'_j| \leq \frac{\text{endl. Konst.}}{m^j} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{\cdot}} + \text{endl. Konst.} \sqrt{n. r.}$$

Nun ergibt der Beweis des Hilfssatzes S. 842, mit Rücksicht darauf, daß die Größe  $l_p$  in der Formel (30) S. 845,

$$l_p \leq \text{endl. Konst. } p^{-\frac{2}{3}};$$

es ist jedenfalls

$$(125) \quad n \leq m^\alpha,$$

wo  $\alpha$  eine bestimmte, endliche Zahl vorstellt. Wenn wir daher

$$(126) \quad r = m^{-\beta}$$

setzen und für  $\beta$  eine geeignete Zahl wählen, werden wir stets für ein endliches  $s$  erreichen können, daß

$$(127) \quad |\theta'_s|, |u'_s|, |v'_s|, |w'_s| \leq \text{endl. Konst. } m^{-\gamma}, \quad (\gamma > 0),$$

und daß auch  $\theta'_{s+1}, \theta'_{s+2} \dots$  durch Vergrößerung von  $m$  unter jeden beliebigen Kleinheitsgrad herabgedrückt werden können. Wenn wir also auch nicht beweisen können, daß  $u_0 v_0 w_0$  selbst nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickelt werden können, so gelangen wir, indem wir die sukzessiven Potentialfunktionen  $u_j v_j w_j$  mit den Randwerten:

$$(128^a) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_j = -u_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int \mathfrak{w}_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int \mathfrak{v}_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ v_j = -v_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z_i} \int \mathfrak{u}_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int \mathfrak{w}_{j-1} \frac{d\tau}{r}, \\ w_j = -w_{j-1} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x_i} \int \mathfrak{v}_{j-1} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y_i} \int \mathfrak{u}_{j-1} \frac{d\tau}{r} \end{array} \right\} j=1, 2, \dots$$

bilden, nach einer bestimmten endlichen Anzahl von Operationen zu einem Funktionentripel

$$u_s v_s w_s,$$



das der Entwicklung nach biharmonischen Funktionentripeln fähig ist.

Daraus folgt weiter, daß wir die Lösungen  $u, v, w$  des Problems (104) stets in der Form darstellen können

$$(128^b) \quad \begin{cases} u = u_0 + u_1 + \dots + u_{s-1} + c_1 U_1 + c_2 U_2 + \dots, \\ v = v_0 + v_1 + \dots + v_{s-1} + c_1 V_1 + c_2 V_2 + \dots, \\ w = w_0 + w_1 + \dots + w_{s-1} + c_1 W_1 + c_2 W_2 + \dots, \end{cases}$$

wo die  $c_j$  Konstanten sind, daß also die Funktionen

$$\begin{aligned} u &= u_0 + u_1 + \dots + u_{s-1}, \\ v &= v_0 + v_1 + \dots + v_{s-1}, \\ w &= w_0 + w_1 + \dots + w_{s-1} \end{aligned}$$

einer Entwicklung nach den biharmonischen Funktionentripeln stets fähig sind<sup>1)</sup>.

Dieses Resultat ist in einer vollkommenen Analogie mit den Resultaten über die Entwickelbarkeit von Potentialfunktionen nach den Poincaré'schen Fundamentalfunktionen (vgl. A. Korn, Abhandlungen zur Potentialtheorie, Berlin, Ferd. Dümmler's Verlag, Abh. 5. 1901).

### § 9.

Wir wollen den für das biharmonische Problem in Betracht kommenden Fall:

$$k = 1$$

noch besonders betrachten. Denken wir uns die Aufgabe:

$$(129) \quad \Delta \Delta \varphi = 0, \quad \text{in } \tau,$$

$$(130) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = \chi, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = \chi', \end{array} \right\} \quad \text{an } \omega$$

<sup>1)</sup> Bei Ausführung der numerischen Rechnungen für die Zahlen  $\alpha, \beta, \gamma$ , die wir in dieser Abhandlung — um die Übersichtlichkeit der Untersuchungen zu erleichtern — nicht eingeflochten haben, ergibt sich, daß man sicher  $s=3$  setzen kann; dieses Resultat läßt sich wahrscheinlich noch verallgemeinern.

vorgelegt, wo <sup>1)</sup>

$$(131) \quad \psi_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \psi_2 = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \psi_3 = \frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

gegebene Funktionen der Stelle der Oberfläche  $\omega$  vorstellen, die selbst stetig und deren erste Ableitungen von der Art:

$$\text{abs. } \left| \frac{\partial \psi_j}{\partial h} \right|_1 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0)$$

stetig sind; wir können die Aufgabe leicht auf ein Problem der Art (104) zurückführen; wir bezeichnen mit  $\psi$  die Potentialfunktion des Gebietes  $\tau$ , welche die Randwerte:

$$(132) \quad \psi = \chi, \quad \text{an } \omega$$

besitzt, und lösen nach unserer früheren Methode die Aufgabe, die 3 Potentialfunktionen des Gebietes  $\tau$  zu bestimmen, mit den Randwerten:

$$(133) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu x) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r}, \\ v &= \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu y) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r}, \\ w &= \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu z) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \frac{d\tau}{r}; \end{aligned} \right.$$

<sup>1)</sup> So daß

$$\psi_1 = \frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \chi' \cos(\nu x),$$

$$\psi_2 = \frac{\partial \chi}{\partial \eta} + \chi' \cos(\nu y),$$

$$\psi_3 = \frac{\partial \chi}{\partial \zeta} + \chi' \cos(\nu z).$$

dann ist die Lösung des Problems (129) (130):

$$(134) \quad \varphi = \psi - \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} - \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \theta \frac{d\tau}{r} = \\ = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(r\nu)}{r^2} d\omega - \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \theta \frac{d\tau}{r}.$$

Nach unseren früheren Resultaten können wir  $u, v, w$  in der Form darstellen:

$$(135) \quad \begin{cases} u = u_0 + u_1 + u_2 + \dots, \\ v = v_0 + v_1 + v_2 + \dots, \\ w = w_0 + w_1 + w_2 + \dots, \end{cases}$$

wo  $u_0, v_0, w_0$  die Potentialfunktionen des Gebietes  $\tau$  mit den Randwerten:

$$(136) \quad \begin{cases} u_0 = 2 \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu x) + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \int_{\omega} \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r}, \\ v_0 = 2 \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu y) + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \int_{\omega} \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r}, \\ w_0 = 2 \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \cos(\nu z) + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \int_{\omega} \left( \chi' - \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right) \frac{d\omega}{r} \end{cases}$$

sind und  $u, v, w$  sukzessive als die Potentialfunktionen mit den Randwerten (128<sup>a</sup>) zu bilden sind <sup>1)</sup>.

Da ferner, wie wir wissen, von einem bestimmten, endlichen  $s$  ab die Entwicklung

$$(137) \quad \theta_s + \theta_{s+1} + \dots = c_1 \Theta_1 + c_2 \Theta_2 + \dots$$

möglich ist, so werden wir die Lösung des Problems (129) (130) auch stets in der Form darstellen können:

<sup>1)</sup> Wir können das Problem (129) (130) nach dem Obigen stets lösen, wenn  $\chi'$  und  $\frac{\partial \psi}{\partial \nu}$  an  $\omega$  stetig und ihre ersten Ableitungen von der Art

$$\text{abs. } \left| \frac{\partial \chi'}{\partial h} \right|_1^2, \quad \text{abs. } \left| \frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu \partial h} \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > \theta)$$

stetig sind.



$$(138) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(rv)}{r^2} d\omega - \\ - \frac{1}{4\pi} \int_i (\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_{s-1}) \frac{d\tau}{r} + \sum_j c_j \int_i \theta_j \frac{d\tau}{r},$$

so daß also für die Funktionen, welche der biharmonischen Gleichung entsprechen:

$$\Delta \Delta \varphi = 0$$

die Entwicklung nach den Funktionen:

$$(139) \quad Z_j = \frac{1}{4\pi} \int_i \theta_j \frac{d\tau}{r}$$

die Rolle spielen wird, welche die Entwicklung nach den Poincaré'schen Fundamentalfunktionen in der gewöhnlichen Potentialtheorie spielt.

## § 10.

Wir wollen schließlich noch für den Fall der Kugel die biharmonischen Funktionentripel

$$U_j \quad V_j \quad W_j$$

und die Funktionen:

$$Z$$

angeben.

Denken wir uns eine Kugel vom Radius  $R$  um den Anfangspunkt als Zentrum und führen wir Polarkoordinaten  $r_1 \theta_1 \varphi_1$  durch die Transformationen:

$$(140) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = r_1 \mu_1 \\ y = r_1 \sqrt{1-\mu_1^2} \cos \varphi_1 \\ z = r_1 \sqrt{1-\mu_1^2} \sin \varphi_1 \end{array} \right. \quad \mu_1 = \cos \theta_1$$

ein; wir setzen:

$$(141) \quad F_j(x, y, z) = r_1^j Y_j(\mu_1 \varphi_1),$$

wo  $Y_j$  eine allgemeine Kugelfunktion  $j$ -ter Ordnung vorstellt; ich

behaupte, daß die biharmonischen Funktionentripel die folgenden sind: ( $j = 1, 2 \dots$ )<sup>1)</sup>

$$(142) \left\{ \begin{array}{l} U_j = \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+3)} \left\{ (2j+1) x F_j - r_1^2 \frac{\partial F_j}{\partial x} \right\}, \\ V_j = \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+3)} \left\{ (2j+1) y F_j - r_1^2 \frac{\partial F_j}{\partial y} \right\}, \\ W_j = \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+3)} \left\{ (2j+1) z F_j - r_1^2 \frac{\partial F_j}{\partial z} \right\}, \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} \alpha_j \text{ eine Konstante, die zur} \\ \text{Befriedigung der Bedingung} \\ \int_i (\Theta_j^2 + \mathbb{I}_j^2 + \mathbb{V}_j^2 + \mathbb{W}_j^2) d\tau = 1 \\ \text{zu verwenden ist,} \end{array} \right.$$

für welche:

$$(143) \quad \Theta_j = \alpha_j F_j,$$

$$(144) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbb{I}_j = -\frac{\alpha_j}{j+1} \left\{ y \frac{\partial F_j}{\partial z} - z \frac{\partial F_j}{\partial y} \right\}, \\ \mathbb{V}_j = -\frac{\alpha_j}{j+1} \left\{ z \frac{\partial F_j}{\partial x} - x \frac{\partial F_j}{\partial z} \right\}, \\ \mathbb{W}_j = -\frac{\alpha_j}{j+1} \left\{ x \frac{\partial F_j}{\partial y} - y \frac{\partial F_j}{\partial x} \right\}, \end{array} \right.$$

und

$$(145) \quad Z_j = + \frac{1}{4\pi} \int_i \Theta_j \frac{d\tau}{r} = \frac{\alpha_j F_j}{2j+1} \left\{ \frac{r_1^2}{2j+3} - \frac{1}{2} (r_1^2 - R^2) \right\},$$

$$(146) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_j = + \frac{1}{4\pi} \int_i \mathbb{I}_j \frac{d\tau}{r} = \\ = - \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+1)} \left\{ y \frac{\partial F_j}{\partial z} - z \frac{\partial F_j}{\partial y} \right\} \left\{ \frac{r_1^2}{2j+3} - \frac{1}{2} (r_1^2 - R^2) \right\}, \\ M_j = + \frac{1}{4\pi} \int_i \mathbb{V}_j \frac{d\tau}{r} = \\ = - \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+1)} \left\{ z \frac{\partial F_j}{\partial x} - x \frac{\partial F_j}{\partial z} \right\} \left\{ \frac{r_1^2}{2j+3} - \frac{1}{2} (r_1^2 - R^2) \right\}, \\ N_j = + \frac{1}{4\pi} \int_i \mathbb{W}_j \frac{d\tau}{r} = \\ = - \frac{\alpha_j}{(j+1)(2j+1)} \left\{ x \frac{\partial F_j}{\partial y} - y \frac{\partial F_j}{\partial x} \right\} \left\{ \frac{r_1^2}{2j+3} - \frac{1}{2} (r_1^2 - R^2) \right\}. \end{array} \right.$$

<sup>1)</sup>  $j = 0$  wegen der Gleichung:

$$\int_{\omega} (U_j \cos(\nu x) + V_j \cos(\nu y) + W_j \cos(\nu z)) d\omega = 0$$

ausgeschlossen.

Es ist in der Tat zunächst leicht zu verifizieren, daß  $U_j$ ,  $V_j$ ,  $W_j$  Potentialfunktionen des Innengebietes der Kugel sind; es ist ferner:

$$\frac{\partial N_j}{\partial y} - \frac{\partial M_j}{\partial z} = - \frac{j a_j}{(j+1)(2j+1)(2j+3)} \left( r^2_1 \frac{\partial F_j}{\partial x} - (2j+1)x F_j \right) - \\ - \frac{1}{2(2j+1)} (r^2_1 - R^2) \frac{\partial F_j}{\partial x}, \dots$$

also an der Kugelfläche:

$$(147) \quad \text{analog:} \quad \left\{ \begin{array}{l} U_j = k_j \left( \frac{\partial N_j}{\partial y} - \frac{\partial M_j}{\partial z} \right), \\ V_j = k_j \left( \frac{\partial \Lambda_j}{\partial z} - \frac{\partial N_j}{\partial x} \right), \\ W_j = k_j \left( \frac{\partial M_j}{\partial x} - \frac{\partial \Lambda_j}{\partial y} \right), \end{array} \right.$$

wenn wir

$$(148) \quad k_j = \frac{2j+1}{j}$$

setzen.

Da wir jede von der Art:

$$(149) \quad \text{abs. } |\theta| \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda}_{12}, \quad (\Lambda > 0)$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Gebietes  $\tau$  in der Form:

$$(150) \quad \theta = F_0 + F_1 + F_2 + \dots$$

entwickeln können, kann es außer den angeführten biharmonischen Funktionentripeln keine anderen mehr geben, und wir haben ferner bei der Kugel das allgemeine Resultat, daß wir je 3 Potentialfunktionen  $u, v, w$  des Innengebietes der Kugel <sup>1)</sup> nach den biharmonischen Funktionentripeln entwickeln können, sobald nur die Funktionen:

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}, \quad u = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \dots$$

<sup>1)</sup> Für welche an der Kugeloberfläche

$$u \cos(\nu x) + v \cos(\nu y) + w \cos(\nu z) = 0,$$

$$\int_{\omega} (u \cos(\nu x) + v \cos(\nu y) + w \cos(\nu z)) d\omega = 0$$

ist.



von der Art:

$$\text{abs. } \left| \theta \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0), \dots$$

stetige, allgemeine Potentialfunktion des Innengebietes der Kugel sind.

Das Problem:

$$(151) \quad \Delta \varphi = 0, \quad \text{im Innenraum der Kugel,}$$

$$(152) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = \chi, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = \chi', \end{array} \right\} \quad \text{an der Kugelfläche}$$

wird hiernach unter den Voraussetzungen:

$\chi$  stetig mit seinen ersten Ableitungen, zweite Ableitungen stetig von der Art:

$$(153) \quad \text{abs. } \left| \frac{\partial^2 \chi}{\partial h \partial h'} \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0)$$

$\chi'$  stetig, erste Ableitungen stetig von der Art:

$$(154) \quad \text{abs. } \left| \frac{\partial \chi'}{\partial h} \right|_1^2 \leq \text{endl. Konst. } r^{\Lambda_{12}}, \quad (\Lambda > 0)$$

seine Lösung stets in der folgenden Form erhalten können:

$$(155) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(r\nu)}{r^2} d\omega + \\ + \sum_i^{\infty} c_j r^{\nu_1} Y_j(\mu_1 \varphi_1) \left\{ \frac{r^2_1}{2j+3} - \frac{1}{2} (r^2_1 - R^2) \right\},$$

wo die  $c_j$  Konstanten vorstellen. Zur Berechnung der Konstanten  $c_j$  hat man nur den Ausdruck

$$\chi + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} - \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(r\nu)}{r^2} d\omega$$

an der Kugelfläche nach Kugelfunktionen zu entwickeln:

$$(156) \quad \chi + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} - \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(r\nu)}{r^2} d\omega = \sum_i^{\infty} Y_j(\mu, \varphi),$$

dann folgt:

$$(157) \quad c_j = \frac{2j+3}{R^{j+2}},$$

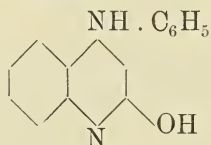
somit:

$$(158) \quad \varphi = -\frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi' \frac{d\omega}{r} + \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} \chi \frac{\cos(rv)}{r^2} d\omega + \\ + \sum_1^{\infty} \left(\frac{R}{r_1}\right)^j Y_j(\mu_1 \varphi_1) \left\{ \frac{r_1^2}{R^2} + \left(j + \frac{3}{2}\right) \left(1 - \frac{r_1^2}{R^2}\right) \right\}.$$

49. M. ST. von NIEMENTOWSKI m. c. **Kondensacya kwasu antranilowego z benzoyloctanem etylowym.** (*Über die Kondensation der Anthranilsäure mit Benzoylessigester*). (*Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. II-e partie*).

In der ersten diesen Gegenstand behandelnden Abhandlung <sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, daß unter den Reaktionsprodukten sich ein bei 318° schmelzender, näher noch nicht erforschter Körper befindet, welcher in besserer Ausbeute entsteht, wenn zwei Mol.-Gew. Anthranilsäure mit einem Mol.-Gew. Benzoylessigester kondensiert werden. Dieser Körper wurde nunmehr auf Grund der Abbaureaktionen als

**γ-Phenylamino-α-oxychinolin**

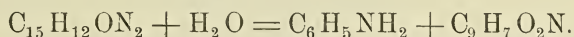


erkannt. Die neue Verbindung kristallisiert in sechseckigen Tafelchen, welche je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie sich ausscheiden, eine Molekel Methylalkohol oder Kristalleisessig enthalten, ist löslich in Alkohol, Azeton, Eisessig, Anilin, unlöslich in Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Durch achtstündiges Kochenlassen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumazetat

<sup>1)</sup> St. Niementowski: Rozprawy Wydz. mat. przyr. 45. 141., ferner Ber. d. chem. Ges. 38. 2049. [1905].

wurde die Verbindung nicht angegriffen. Sie ist eine einsäurige Base, bildet ein Chlorhydrat  $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot HCl$ , welches in seidenglänzenden Nadeln kristallisiert.

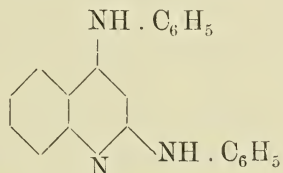
Durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf  $180 - 200^\circ$  wurde der Körper in Anilin und  $\alpha, \gamma$ -Dioxychinolin gespalten:



Bei dieser Gelegenheit wurde der Schmelzpunkt des  $\alpha, \gamma$ -Dioxychinolins auf  $355^\circ$  festgestellt.

Durch vorsichtige Zinkstaubdestillation unter vermindertem Druck wurde das bei  $192^\circ$  schmelzende  $\gamma$ -Phenylaminochinolin, neben dessen Spaltungsprodukten: Chinolin und Anilin, erhalten.

Wenngleich durch diese beiden Umsetzungen die Konstitution des bei  $318^\circ$  schmelzenden Körpers unzweideutig erwiesen war, wurde die Auffassung der Verbindung als  $\gamma$ -Phenylamino- $\alpha$ -oxychinolin noch dadurch gestützt, daß durch Einwirkung des Phosphor-pentachlorids die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und dieses gegen Anilidorest  $C_6H_5NH$  ausgetauscht wurde, wodurch schließlich das bereits bekannte  $\alpha, \gamma$ -Dianilidochinolin



entstand.

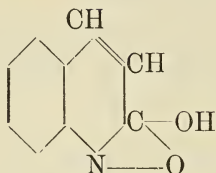
$\alpha$ -Phenylamino- $\gamma$ -Chlorchinolin bildet weiße, konzentrisch gruppierte Nadeln, vom Schmelzpunkt  $156^\circ$ ; es ist in Alkohol, Azeton u. dgl. sehr leicht, in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sehr schwer löslich.

In den an diese Mitteilung anschließenden Betrachtungen allgemeineren Inhaltes entwickelt der Verfasser unter anderem die Ansicht, daß das von Friedländer und Ostermaier<sup>1)</sup> aus *o*-Nitrozimtsäureester durch alkoholisches Schwefelammonium neben Karbo-

<sup>1)</sup> Paul Friedländer und Hermann Ostermaier: Ber. d. chem. Ges. **14**. 1916. [1881] und **15**. 332. [1882].



styril dargestellte sogenannte Oxykarbostyryl, den Oxanhydroverbindungen analoge Konstitution



besitzt.

50. M. M. RACIBORSKI, m. c. **O wzroście krokowym komórki.** (*Über Schrittwachstum der Zelle*). (*Sur la croissance des cellules à pas*). Avec 15 figures.

Die mannigfaltigen Phänomene des Wachstums der Organismen lassen sich als Resultate zweier verschiedener Lebensprozesse auffassen, und zwar als Resultate der Assimilation des Protoplasmas, welche zur Vermehrung der Zellindividuen führt, sowie jener Bewegungsarbeit, welche die Zellkomplexe, einzelne Zellen oder Zellteile an entsprechende Stellen des Raumes bringt. Wird von der Fortpflanzung gesprochen, daß sie „ein Wachstum über das Maß des Individuums“ sei, so faßt man das Assimilationswachstum (meristisches Wachstum) ins Auge. Untersucht man dagegen das Krümmungswachstum einer Ranke oder die Wachstumsschnelligkeit der Tulpenknospe, so hat man nur oder fast nur das Bewegungswachstum vor sich. Bei der Besprechung der großen oder einer Jahresperiode haben wir dagegen mit einer Resultante beider Prozesse zu tun, welche nebeneinander oder nacheinander verlaufen und sich gegenseitig korrelativ beeinflussen.

Durch äußere Bedingungen des Wachstums werden die beiden Komponenten des Wachstums verschieden beeinflusst. Ohne Zufuhr von außen oder ohne Verbrauch einer interzellularen Stickstoff- oder Phosphorreserve ist das meristische Wachstum auf die Dauer unmöglich, während das Bewegungswachstum fortschreitet. Durch eine entsprechend hohe Konzentration der Nährlösung oder durch verschiedene chemische Mittel wird das Bewegungswachstum sistiert oder gehemmt, dagegen das meristische Wachstum nicht. Es tritt die Bewegungsstarre ein, dagegen nicht die meristische Starre.

Die Arbeitsleistung der beiden Komponenten des Wachstums scheint sehr verschieden zu sein. Ohne auf die Partialfunktionen näher einzugehen, erblicken wir in dem meristischen Wachstum zunächst eine synthetische Leistung, die Mittel zur Organisation neuer Zellindividuen schafft. In dem Bewegungswachstum, wo die mechanischen Leistungen vorherrschen, wird der Kraftwechsel in den Vordergrund der Betrachtung treten.

Die Bedingungen, die Energetik sowie der Betriebsstoffwechsel beider Prozesse werden also verschieden sein.

Auf die Dauer sind die beiden Prozesse nicht voneinander zu trennen, das normale Leben ist eben die Folge ihrer harmonischen Zusammenwirkung. Wird durch den entsprechenden Wechsel der Außenbedingungen das meristische Wachstum dauernd gehemmt, während das Bewegungswachstum fortschreitet, so gehen die Zellen dem Hungertod entgegen oder retten sich selbstregulatorisch durch Einstellung der Bewegung, durch Bildung von Dauerzuständen, durch das latente Leben. Wird dagegen das richtende und ordnende Bewegungswachstum bei fortschreitendem meristischem Wachstum dauernd gehemmt, so müssen sich lebensunfähige Zellaggregate, respektive pathologische Geschwülste bilden. Indessen ist es möglich, für kürzere Zeit ohne Schädigung des Lebens eine der beiden Wachstumskomponenten zu hemmen und dadurch die aparte Untersuchung des anderen experimentell in Angriff zu nehmen.

Durch das oben gesagte habe ich die Fragestellung zu kennzeichnen versucht, die mir bei folgender Untersuchung diene und deren Nützlichkeit ich durch Versuche prüfen wollte. Die mit *Pythium* und *Saprolegnia* angestellten Vorversuche zeigten, daß nur einzellige Organismen leicht kontrollierbare Resultate liefern; in Ermangelung des vielleicht sich noch besser eignenden *Ancylistes* habe ich als Versuchsobjekt den streng einzelligen, wenn auch Kolonien bildenden *Basidiobolus* benutzt. Dieser ist leicht zu beschaffen und rein zu kultivieren, wächst rasch und ist plastisch genug. Als Ausgangsmaterial diene eine aus den Exkrementen des Laubfrosches gezüchtete Kultur. Über die Morphologie, Cytologie und Befruchtung der Gattung haben Eidam, Chmielewskij, Fairchald, Woycicki und W. Loewenthal wertvolle Studien geliefert, so daß dieser zu den Konjugaten im weiteren Sinn gehörende Organismus zu den bestbekannten gehört. Ich selbst habe

schon vor Jahren den Einfluß äußerer Bedingungen auf seine Lebensweise (Flora 1896), so wie die Kernteilung der vegetativen Zellen untersucht (Anzeiger der Akademie in Krakau 1896; die Abbildungen in der polnischen Abhandlung. Ebenda 1899).

Als allgemeines Lebensmedium wurde 2% Agargallerte, häufig mit Zusatz von Kongorot behufs Lebendfärbung der Membranen benutzt.

Die Versuche habe ich in folgende Kapitel geordnet:

1. Über Schrittwachstum der Zelle.
2. Die inneren Veränderungen des Protoplasten während des Längenwachstums der Basidioboluszelle.
  - a) Die Bewegungen des Zellkernes.
  - b) Die Bewegungen des Cytoplasmas.
2. Das meristische Wachstum unter Hemmung des Bewegungswachstums.
4. Das Bewegungswachstum unter Hemmung des meristischen Wachstums.
5. Die gestaltende Wirkung der chemotropischen Reize.

#### Über Schrittwachstum der Zelle.

Eine vegetative Zelle, Konidie oder Zygosporie des Basidiobolus keimt in einer geeigneten Nährlösung mit einer Keimhyph, oder teilt sich bei reichlichem Vorrat der aufgespeicherten Baustoffe zunächst in 2—8 Zellen, die dann zu einzelligen Keimhyphen auswachsen. Die Keimhyph, wie auch die späteren, vegetativen Zellen sind (wenigstens in geeigneten Nährlösungen) zylindrisch und wachsen in einer kurzen (etwa 15 bis 20  $\mu$  langen) Spitzenzone durch gewöhnliches Längenwachstum, wie solches durch die Untersuchungen Reinhardts und der früheren Beobachter beschrieben worden ist. Es hängt von den äußeren Bedingungen ab, ob die wachsende Zelle bis 25  $\mu$  oder nur 8  $\mu$  dick wird, ob sie langsam oder schnell wächst, bald infolge der Kernteilung Querwände bildet oder nicht. Der Zellkern ist in der lebenden Zelle deutlich sichtbar und seine Wanderungen sind leicht zu verfolgen. Sogar die Karyokinese läßt sich bei gewisser Übung in den Hauptzügen in der lebenden Zelle erkennen. Die Messungen der Zuwachsgeschwindigkeit werden am bequemsten durch die Messungen der sukzessiven Zeichnungen gemacht, die Spitze der Zelle schreitet immer weiter fort, das proximale Ende bleibt ruhend in der Agargallerte an der Stelle fixiert.



Die Spitze schreitet zwar nie geradlinig, sondern zirkumnutiert ohne Unterbrechung, die Zirkumnutationen werden jedoch bei ihrem kleinen Radius trotz der Kürze der Wachstumszone gewöhnlich fast ganz ausgeglichen, so daß die Zelle geradlinig oder fast geradlinig erscheint. An sehr dünnen, hungrigen, jedoch rasch wachsenden Zellen sind dennoch die Nutationen sehr stark, gewöhnlich regelmäßig kreisförmig und führen bei der Kürze der Wachstumszone zur Bildung fixierter Krümmungen. Solche schön korkzieherartig gewundene Zellen habe ich schon früher abgebildet (Flora, 1896, S. 124, Fig. 9), man kann solche leicht erhalten, wenn man schlecht ernährte Konidien (z. B. Sekundärkonidien) in reiner Agarlösung ohne Nahrung unter Deckglas zur Keimung bringt.

Die nebenstehende Figur zeigt eine wachsende Hyphe in 1%-iger Peptonagargallerte, während 33 Minuten in eine Minute langen Intervallen gezeichnet. Die Abbildung zeigt die rasch folgenden, jedoch kleinen Zirkumnutationen (natürlich als seitliche Projektion), sowie die deutlichen Oszillationen der Wachstumschnelligkeit, welche nicht mehr kontrollierbaren Ursachen ihren Ursprung verdanken. Die Oszillationen des Längenwachstums sind an der Abbildung z. T. nur scheinbar, da die Hyphe nicht nur nach links und rechts, sondern auch nach unten und oben nutiert. Die Hyphe wurde bei 780-facher Vergrößerung gezeichnet.



Fig. 1.

Die wachsende Zelle erreicht verschiedene Längen, bis ihr Zellkern mitotiert und sie sich in zwei Schwesterzellen teilt. Von diesen ist die neue Scheitelzelle ( $n$ ) immer kürzer als die um eben ihre Länge von der wachsenden Spitze entfernte subapikale ( $n + 1$ ) Zelle. In der letzten bleibt auch die große basale Vakuole der Mutterzelle, während in der neuen Scheitelzelle im Momente des Entstehens die Vakuole oder die Vakuolen nur sehr wenig Raum beanspruchen. Beide Schwesterzellen liegen zwar in demselben Faden, doch sind sie voneinander in gewissem Sinn ganz unabhängig, zwischen ihnen sind keine Plasmodesmen zu finden, jede stellt für sich ein vollständiges Individuum dar, welches auf andere Zellen der Kolonie nicht korrelativ, sondern als äußere Ursache wirkt. Solche äußere Wirkung ist bei dem weiteren Wachstum bald sichtbar. Während die Scheitelzelle ( $n$ ) ununterbrochen weiter mit ihrer Spitze wächst,

kann die untere ( $n + 1$ ) Zelle mit ihrer Spitze nicht mehr geradlinig der Länge nach wachsen, ihr Längenwachstum wird zunächst sistiert, nachträglich aber wird dicht unterhalb der trennenden Querwand eine neue Vegetationsspitze gebildet, welche das Längenwachstum derselben als eine „falsche“ Verzweigung vermittelt. Indem alle Zellen auf diese Weise der Länge nach wachsen, entstehen im Verlaufe von wenigen Stunden runde Kolonien radiativ angeordneter, verzweigter Fäden. Von vielen anderen in physiologischen Laboratorien kultivierten Pilzen mit septierten Hyphen unterscheidet sich also der *Basidiobolus* dadurch, daß jede Zelle ohne Ausnahme die Fähigkeit des Längenwachstums, welches gewöhnlich nur die Spitzenzellen aufweisen, besitzt, sowie durch die dadurch bedingte, ausgesprochene (jedoch, wie ich zeigen werde, labile) Polarität der Zellen, in welchen Basis und Spitze physiologisch und morphologisch zu unterscheiden sind.

Durch das intensive Spitzenwachstum erreichen besonders die schmalen Zellen des *Basidiobolus* eine bedeutende Länge von 100 bis 600  $\mu$  und mehr. Solche Zellen werden im Verlaufe des Wachstums — ohne Teilung — unter sehr verschiedenen Bedingungen rhythmisch länger, dann kürzer, wiederum länger und kürzer u. s. w. Unter Wasseraufnahme und Vergrößerung der Vakuolen wird die Zelle bei bleibender Dicke immer länger, um nachträglich durch Kontraktion des Protoplasmas, Verlassen durch dasselbe des proximalen Endes der Zelle, unter Flüssigkeitsaustritt aus der Zelle und entsprechender Verkleinerung des Vakuolenraumes kürzer zu werden. Nach der Kontraktion wird das kontrahierte Plasma durch eine neugebildete Querwand von dem leer bleibenden basalen Raum der Zelle abgetrennt. Indem die Vakuole wiederum wächst, beginnt aufs neue die Diastole des Zellplasmas, auf welches die Systole folgt, und so weiter. Die Diastole und Systole des Zellplasmas erweisen sich als mechanische Mittel des Bewegungswachstums der *Basidiobolus*-zelle, das Längenwachstum derselben schreitet während der beiden Phasen mit gleicher Intensität fort. Indem am Ende der Systole immer die trennende Querwand erscheint, so wird dieselbe zu einer Marke, welche die Kontraktion des Zellplasmas kennzeichnet. Der Vorgang der Kontraktion kann sich viele Male wiederholen, und dadurch wird das Plasma in der behäuteten Zelle von ihrer tieferliegenden Schwesterzelle, vom Zentrum der Kolonie schrittweise immer weiter entfernt. Diesen Modus der Bewegung

der Zelle möchte ich Schrittwachstum nennen, weil dadurch die wachsende Zelle rhythmisch in bequemen meßbaren Schritten vorwärts schreitet, eine neue Lage oder frische Nahrung findend. (Fig. 2 zeigt die Teilungswand Q, und die Schrittwände 1—4).

Die Erscheinung des Schrittwachstums kann man mit dem Erscheinungen der Verjüngung vergleichen. Tatsächlich kann dadurch die Basidioboluszelle in anderthalb Stunden ihre alte Membran mit der neu gebildeten ganz vertauschen und um eben diese Länge nach vorne kommen. Doch bleibt sie dabei durch die verlassene Membranröhre mit der Kolonie in Verbindung. Von dem gewöhnlichen Spitzenwachstum der Pollenschläuche, Siphoneen oder Siphomyceten unterscheidet sich also das Schrittwachstum nur durch Auftreten der die jetzt kleinere Zelle abschließenden Querwand.

Die folgenden Zahlen und Diagramme zeigen den Gang des Wachstums der Basidioboluszelle, die rhythmisch auftretenden Veränderungen ihre Länge infolge der Zellteilung und des Schrittwachstums. Was den Gesamtzuwachs anbelangt, so wird derselbe bekanntlich als „eine Funktion der Größe der wachstumstätigen Region, der Zeitdauer und der Wachstumsschnelligkeit, d. h. der Zuwachsbewegung der Längeneinheit in der Zeiteinheit“ (Pfeffer, Physiologie, II, S. 12) betrachtet. Die Länge der Wachstumszone der Basidioboluszelle beträgt, wie schon erwähnt, nur 15—20  $\mu$ , das heißt, so breit (oder vielleicht noch schmaler) ist die Zone der neugebildeten, in die Länge und Breite wachsenden Zellmembran. Die Höhe dieser Zone sinkt natürlich auf kurze Zeit bis 0 in allen diesen Fällen, in welchen — wie ich weiter unten zeigen werde — die beliebige, flache Stelle der alten, nicht wachsenden Membran zu einem Spitzenwachstum angeregt wird.

Primär hingegen ist bei dem Wachstum der Basidioboluszelle die gleitende Bewegung ihres Protoplasmas nach vorne, wobei die Membran des Scheitels dem Wachstum entsprechend an der wachstumsfähigen Zone präpariert wird. Von der Länge dieser Membranzone scheint das Bewegungswachstum des Basidiobolus gar nicht abhängig zu sein, vielleicht auch nicht dasjenige der Siphoneen und Siphomyceten. Eine jedenfalls wichtigere Funktion als die Länge

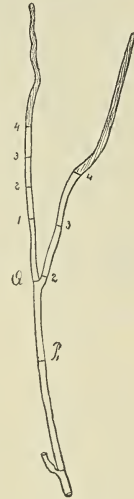


Fig. 2.



spielt bei der Wachstumsarbeit die Breite, also Querschnittfläche dieser Zone. Bei gleichem Arbeitsaufwand wird jedoch das in einer schmalen Röhre sich bewegende (wachsende) Protoplasma weiter nach vorne kommen als in einer breiten, in welcher eine größere Masse davon zugleich transportiert wird.

Da ich mich in der vorliegenden Abhandlung mit dem Wachstum der Zellhaut nicht beschäftige, so habe ich auch die Länge der wachstumsfähigen Membranzone nicht in die Berechnungen gezogen. Die wachstumsfähige Einheit ist bei diesen immer eine Zelle. Bei den höheren Pflanzen, wo der Gesamtzuwachs der Summe der Zuwachsbewegung vieler Zellen gleicht, bleibt natürlich die Kenntnis der Länge der sich streckenden Gewebszone bei der Beurteilung des Wachstums wie früher notwendig. Erwünscht wäre es zwar, auch diese Zahl durch die Zahl der sich streckenden Zellen ersetzen zu können.

Daß bei der Beurteilung der Gesamtbewegung multizellulärer Organismen das Wachstum oder die Bewegung einzelner Zellen, als Einheit der Berechnung betrachtet werden soll, zeigt deutlich eine der interessantesten, mir bekannten beweglichen Pflanzen, die *Bacillaria paradoxa*. Sie kommt in den Reisfeldern (Sawa) Java's häufig vor; ich hatte Gelegenheit in Klaten in Mittel-Java, viele Exemplare derselben zu untersuchen. Die langen und schmalen Zellen bilden flache, bandförmige Kolonien, welche bis über 100 Zellen zählen. Jede Zelle kann auf ihrer Nachbarzelle nach beiden Richtungen hin gleiten, also um ihre eigene Länge die Lage beiderseits verschieben. Bei einer Kolonie von 10 Zellen, bei welcher jede Zelle in derselben Richtung auf der Nachbarzelle gleitet, kommt die letzte Zelle in eine Lage, die durch ungefähr 9 Zellenlängen von der primären Lage entfernt wird. Bei einer Kolonie von 100 Zellen beträgt also der Weg der Grenzzelle das 99-fache ihrer eigenen Länge. Bei *Bacillaria* haben wir zwar mit einer Bewegung zu tun, welche auf eine andere Weise zustande kommt als die Wachstumsbewegung der sich streckenden Vegetationsspitzen der Gefäßpflanzen, die Rolle einzelner Zelle ist jedoch bei beiden Bewegungsarten analog.

Versuch 1. 2% Agargallerte mit 1% Pepton in einer Petrischale; Basidioboluskultur 16 Stunden alt; Temperatur 24° C. Untersucht wurde die umgedrehte Petrischale mit schwacher Vergrößerung (Zeiss, Okular 8, Objektiv 16), die Kultur wurde also

während der Untersuchung nicht gestört. Gezeichnet alle zehn Minuten. Die Querwand bei der Zellteilung mit  $Q$ , die Querwand bei dem Schrittwachstum mit  $P$  bezeichnet.

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge<br>der Zelle                             | Bildung einer<br>Querwand | Länge des<br>Schrittes | Zuwachsbewegung<br>in den letzten 10<br>Minuten in $\mu$ |
|-----------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|
| 3.40                        | 335                                                |                           |                        |                                                          |
| .50                         | 370                                                |                           |                        | 35                                                       |
| 4.                          | 400                                                |                           |                        | 30                                                       |
| .3                          | $n = 155$                                          | $Q_I$                     | $(n + 1) = 255$        |                                                          |
| .10                         | 172.5                                              |                           |                        | 27.5                                                     |
| .20                         | 192.5                                              |                           |                        | 20                                                       |
| .30                         | Die Spitze krümmt sich vertikal; nicht gezeichnet. |                           |                        |                                                          |
| .40                         | 222.5                                              |                           |                        | 30                                                       |
| .50                         | 257                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .55                         |                                                    | $P_I$                     | 115                    |                                                          |
| 5.                          | 170                                                |                           |                        | 27                                                       |
| .10                         | 205                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .20                         | 240                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .24                         |                                                    | $P_{II}$                  | 85                     |                                                          |
| .30                         | 195                                                |                           |                        | 40                                                       |
| .40                         | 240                                                |                           |                        | 45                                                       |
| .50                         | 285                                                |                           |                        | 45                                                       |
| .55                         |                                                    | $P_{III}$                 | 45                     |                                                          |
| 6.                          | 275                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .10                         | 310                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .15                         | $(n) = 130$                                        | $Q_{II}$                  | $(n + 1) = 195$        |                                                          |
| .20                         | 145                                                |                           |                        | 30                                                       |
| .30                         | 180                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .40                         | 215                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .50                         | 250                                                |                           |                        | 35                                                       |
| 7.                          | 285                                                |                           |                        | 35                                                       |
| .9                          |                                                    | $P_{IV}$                  | 95                     |                                                          |
| .10                         | 220                                                |                           |                        | 30                                                       |
| .20                         | 250                                                |                           |                        | 30                                                       |
| .30                         | 275                                                |                           |                        | 25                                                       |

Die rhythmischen Oszillationen der Länge dieser Scheitelzelle infolge ihrer Querteilungen ( $Q_I$  und  $Q_{II}$ ) so wie der Kontraktionen

bei dem Schrittwachstum ( $P_1 - P_{IV}$ ) zeigt die folgende graphische Tabelle (Fig. 3) auf welcher auf der vertikalen Achse die Länge auf der horizontalen Achse, die Zeit, eingezeichnet ist. Die obere Kurve zeigt die Oszillationen der Länge der Scheitelzelle zwischen 3 Uhr 40 M. und 7 Uhr 30 M., die untere fast gerade Kurve die Länge der Zuwachsbewegung, in je 10 Minuten notiert. Ein Zusammenhang ist zwischen den beiden Linien nicht ersichtlich, durch

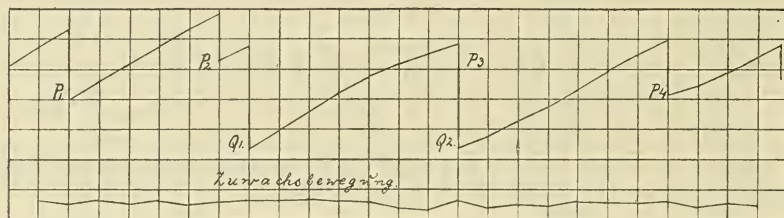


Fig. 3.

die Zellteilung (Q) oder die Systole der Zelle (P) scheint das Wachstumsbewegung nicht unmittelbar alteriert zu werden. Die Spitze schreitet nach vorne zwar nicht ganz gleichmäßig, die Oszillationen der Schnelligkeit liegen zwischen  $2\ \mu$  und  $4.5\ \mu$  pro Minute, doch man muß die Zirkumnutationen beachten, welche auf eine Projektionsfläche gezeichnet bedeutende Schwankungen verursachen müssen.

Versuch II. Nährlösung 2% Agargallerte ohne Zusatz einer C- oder N-Quelle in einer Petrischale. Kultur 16 Stunden alt mit Deckglas bedeckt, von oben untersucht. Da die Schale offen während der Beobachtung liegt, trocknet die Agargallerte immer mehr ein. Temperatur  $22^{\circ}\text{C}$ . Die Zeichnungen werden je 15 Minuten gemacht

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge<br>der Zelle | Bildung einer<br>Querwand | Länge des<br>Schrittes | Zuwachsbewegung<br>in den letzten 15<br>Minuten in $\mu$ |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|
| 5.18                        | 510                    |                           |                        |                                                          |
| .33                         | 575                    |                           |                        | 65                                                       |
| .48                         | 395                    | $P_{(1)}$                 | 230                    | 50                                                       |
| 6.3                         | 460                    |                           |                        | 65                                                       |
| .18                         | 515                    |                           |                        | 55                                                       |
| .33                         | 580                    |                           |                        | 65                                                       |
| .48                         | 630                    |                           |                        | 50                                                       |



| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge<br>der Zelle | Bildung einer<br>Querwand | Länge des<br>Schrittes | Zuwachsbewegung<br>in den letzten 15<br>Minuten in $\mu$ |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------|
| 7·3                         | 530                    | $P_{(II)}$                | 160                    | 60                                                       |
| ·18                         | 230                    | $Q_1$                     | $(n + 1) = 365$        | 65                                                       |
| ·33                         | 295                    |                           |                        | 65                                                       |
| ·48                         | 360                    |                           |                        | 65                                                       |
| 8·3                         | 420                    |                           |                        | 60                                                       |
| ·18                         | 475                    |                           |                        | 55                                                       |
| ·33                         | 515                    |                           |                        | 40                                                       |
| ·48                         | 550                    |                           |                        | 35                                                       |
| 9·3                         | 515                    | $P_{III}$                 | 100                    | 65                                                       |
|                             | 240                    | $Q_{II}$                  | $(n + 1) = 275$        |                                                          |
| ·18                         | 280                    |                           |                        | 40                                                       |
| ·33                         | 330                    |                           |                        | 50                                                       |
| ·48                         | 375                    |                           |                        | 45                                                       |
| 10·3                        | 435                    |                           |                        | 60                                                       |
| ·18                         | 495                    |                           |                        | 60                                                       |
| ·33                         | 550                    |                           |                        | 55                                                       |
| ·40                         | 415                    | $P_{IV}$                  | 170                    |                                                          |
| ·48                         | 445                    |                           |                        | 60                                                       |
| 11·3                        | 490                    |                           |                        | 45                                                       |
| ·18                         | 545                    |                           |                        | 55                                                       |
| ·33                         | 475                    | $P_V$                     | 120                    | 50                                                       |
| ·43                         | 195                    | $Q_{III}$                 | $(n + 1) = 310$        |                                                          |

Dasselbe zeigt die folgende graphische Darstellung (Fig. 4).  
Trotz der ein wenig niedrigeren Beobachtungstemperatur wächst der

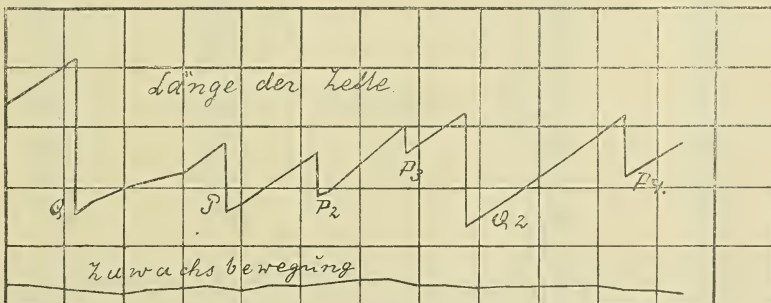


Fig. 4.

hungrige Basidiobolus (ohne Pepton) in sehr schmalen Zellen, die jedoch länger werden (bis über 600  $\mu$ ) als diejenigen in Pepton. Die Wachstumsschnelligkeit beträgt 3—4·5  $\mu$  pro Minute. Ein Zusammenhang zwischen den Wachstumsoszillationen und der Zellteilung oder der Systole des Zellplasmas ist nicht sichtbar.

Versuch III. In beiden früheren Versuchen wurden Zellen benützt, welche neben dem Bewegungswachstum zugleich Assimilationswachstum zeigten, infolgedessen erschienen die Zellteilungen. In gewöhnlichen Kulturen gehen das Schrittwachstum und die Zellteilungen nebeneinander, in hungrigen Kulturen wird das Assimilationswachstum sistiert, das Schrittwachstum ist dann allein, manchmal längere Zeit, sichtbar. Als Beispiel führe ich die folgenden Zahlen aus einer nährstofflosen Agargallerte an, auf welcher eine 22 Stunden alte Kolonie bei 24° C. wuchs. Die Zeichnungen wurden alle 5 Minuten gemacht.

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge<br>der Zelle | Bildung einer<br>Querwand | Länge des<br>Schrittes | Zuwachsbewegung<br>in 5 Minuten in $\mu$ |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------------------|
| 10·28                       | 365                    |                           |                        |                                          |
| ·33                         | 387                    |                           |                        | 22                                       |
| ·38                         | 405                    |                           |                        | 18                                       |
| ·43                         | 425                    |                           |                        | 20                                       |
| ·48                         | 443                    |                           |                        | 18                                       |
| ·53                         | 461                    |                           |                        | 18                                       |
| ·58                         | 476                    |                           |                        | 15                                       |
| 11·3                        | 494                    |                           |                        | 18                                       |
| ·8                          | 514                    |                           |                        | 20                                       |
| ·10                         | 370                    | P <sub>1</sub> ; 147      |                        |                                          |
| ·13                         | 385                    |                           |                        | 27·5                                     |
| ·18                         | 405                    |                           |                        | 20                                       |
| ·23                         | 427·5                  |                           |                        | 22·5                                     |
| ·28                         | 452·5                  |                           |                        | 25                                       |
| ·33                         | 475                    |                           |                        | 22·5                                     |
| ·38                         | 495                    |                           |                        | 20                                       |
| ·43                         | 520                    |                           |                        | 25                                       |
| ·48                         | 545                    |                           |                        | 25                                       |
| ·53                         | 575                    |                           |                        | 30                                       |
| ·58                         | 600                    |                           |                        | 25                                       |
| 12·3                        | 420                    | P <sub>2</sub> ; 205      |                        | 25                                       |

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge<br>der Zelle | Bildung einer<br>Querwand | Länge des<br>Schrittes | Zuwachsbewegung<br>in 5 Minuten in $\mu$ |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------------------|
| ·8                          | 450                    |                           |                        | 30                                       |
| ·13                         | 475                    |                           |                        | 25                                       |
| ·18                         | 505                    |                           |                        | 30                                       |
| ·23                         | 530                    |                           |                        | 25                                       |
| ·28                         | 560                    |                           |                        | 30                                       |
| ·33                         | 587·5                  |                           |                        | 27·5                                     |
| ·38                         | 400                    | P <sub>3</sub> ; 215      |                        | 27·5                                     |
| ·43                         | 430                    |                           |                        | 30                                       |
| ·48                         | 455                    |                           |                        | 25                                       |
| ·53                         | 482·5                  |                           |                        | 27·5                                     |
| ·58                         | 512·5                  |                           |                        | 30                                       |
| 1·3                         | 542·5                  |                           |                        | 30                                       |
| ·8                          | 570                    |                           |                        | 27·5                                     |
| ·13                         | 600                    |                           |                        | 30                                       |
| ·18                         | 420                    | P <sub>4</sub> ; 210      |                        | 30                                       |
| ·23                         | 455                    |                           |                        | 35                                       |
| ·28                         | 485                    |                           |                        | 30                                       |
| ·33                         | 510                    |                           |                        | 25                                       |
| ·38                         | 540                    |                           |                        | 30                                       |
| ·43                         | 570                    |                           |                        | 30                                       |
| ·48                         | 600                    |                           |                        | 30                                       |
| ·53                         | 375                    | P <sub>5</sub> ; 260      |                        | 35                                       |
| ·58                         | 415                    |                           |                        | 40                                       |
| 2·3                         | 445                    |                           |                        | 30                                       |
| ·8                          | 472·5                  |                           |                        | 27·5                                     |
| ·13                         | 500                    |                           |                        | 27·5                                     |
| ·18                         | 537·5                  |                           |                        | 37·5                                     |
| ·23                         | 570                    |                           |                        | 32·5                                     |
| ·28                         | 600                    |                           |                        | 30                                       |
| ·33                         | 410                    | P <sub>6</sub> ; 225      |                        | 35                                       |
| ·38                         | 440                    |                           |                        | 30                                       |
| ·43                         | 470                    |                           |                        | 30                                       |
| ·48                         | 495                    |                           |                        | 25                                       |

Fig. 5 gibt die graphische Darstellung des ungestörten Schrittwachstums dieser Hyphe. Die Schnelligkeit der Wachstumsbewegung beträgt 3—8  $\mu$  pro Minute. Trotzdem die Beobachtungen alle



5 Minuten gemacht wurden, ist dennoch aus den mitgeteilten Kurven eine Wirkung der Zellsystole auf die Wachstumsgeschwindigkeit nicht ersichtlich. Durch die Nutationen, sowie durch unkontrollierbare äußere Ursachen sind die kleinen Wachstumsoszillationen er-

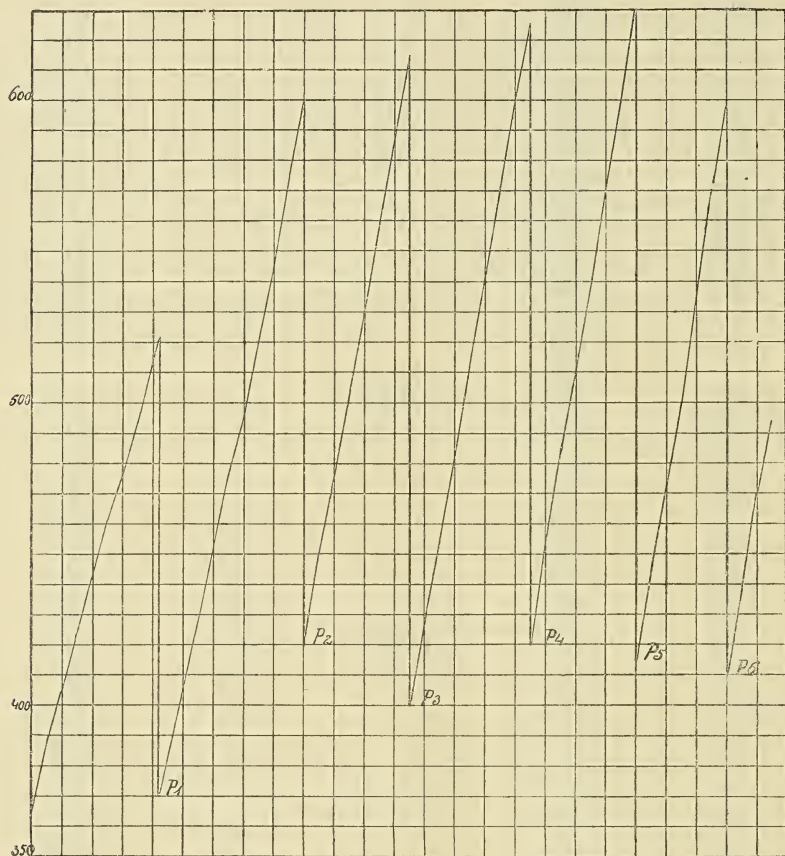


Fig. 5.

klärbar. Geht jedoch das Bewegungswachstum der Zelle während der Diastole und Systole gleichmäßig vor sich, so erscheint nur die Schlußfolgerung wahrscheinlich, daß die mechanischen Vorrichtungen der Bewegung von dem immer wechselnden Vakuolenapparat der Zelle, richtiger gesprochen, von dem wechselnden Vakuolenraum ziemlich unabhängig sind. Ebenso erscheint es in Anbetracht der Gleichmäßigkeit der Wachstumsbewegung wahrscheinlich, daß der

Mechanismus dieser Bewegung während der Systole und während der Diastole unverändert bleibt, eine Folgerung, welche für weitere Betrachtungen wichtig erscheint.

Eine weitere Folgerung der beschriebenen Wachstumsversuche ist, daß die Basidioboluszelle während des Wachstums unter gleichmäßigen äußeren Bedingungen keine Andeutung der großen Wachstumsperiode zeigt. Eine Andeutung derselben erscheint jedoch in diesem Falle, wo die Zelle ihren Wachstumsmodus, oder ihre Wachstumsrichtung ändert. So wächst z. B. die  $(n + 1)$ , subapikale Zelle zunächst sehr langsam, ebenso wachsen zunächst sehr langsam die Keimhyphen der Konidien oder der Zygosporen.

Versuch IV. wurde gezeichnet, um die eben erwähnte Hemmung des Wachstums der subapikalen Zelle  $(n + 1)$  und die dadurch bedingte Kurve graphisch zu veranschaulichen. Es wurde benutzt eine 6 Stunden alte Kultur in einer Petrischale auf Agargallerte mit 1% Pepton. Temperatur  $24^{\circ}\text{C}$   $Q$  bedeutet die Querwand infolge der Zellteilung,  $P$  die Querwand infolge des Schrittwachstums.

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge der<br>apikalen Zelle | Bildung einer<br>Querwand | Länge des<br>Schrittes | Zuwachs in $\mu$<br>in den letzten<br>5 Minuten |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| 6:40                        | 442                             |                           |                        |                                                 |
| 45                          | 475                             |                           |                        | 33                                              |
| 50                          | 290                             | $P_1$                     | 110                    | 25                                              |
| 55                          | 317                             |                           |                        | 27                                              |
| 7                           | 345                             |                           |                        | 28                                              |
| 5                           | 370                             |                           |                        | 25                                              |
| 10                          | 400                             |                           |                        | 30                                              |
| 15                          | 422                             |                           |                        | 22                                              |
| 20                          | 455                             |                           |                        | 33                                              |
| 25                          | 320                             | $P_2$                     | 160                    | 25                                              |
| 30                          | 353                             |                           |                        | 33                                              |
| 35                          | 384                             |                           |                        | 31                                              |
| 40                          | 410                             |                           |                        | 26                                              |
| 45                          | 440                             |                           |                        | 30                                              |
| 50                          | 485                             |                           |                        | 45                                              |
| 55                          | 343                             | $P_3$                     | 162                    | 20                                              |
| 8                           | 362                             |                           |                        | 19                                              |
| 5                           | 382                             |                           |                        | 20                                              |

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge der<br>apikalen Zelle | Bildung einer<br>Querwand | Länge des<br>Schrittes | Zuwachs in $\mu$<br>in den letzten<br>5 Minuten |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| ·10                         | 405                             |                           |                        | 23                                              |
| ·15                         | 180                             | $Q_1$                     | $(n + 1) = 242$        | 17                                              |
| ·20                         | 205                             |                           |                        | 25                                              |
| ·25                         | 228                             |                           |                        | 23                                              |
| ·30                         | 250                             |                           |                        | 22                                              |
| ·35                         | 270                             |                           |                        | 20                                              |
| ·40                         | 295                             |                           |                        | 25                                              |
| ·45                         | 322                             |                           |                        | 27                                              |
| ·50                         | 345                             |                           |                        | 23                                              |
| ·55                         | 375                             |                           |                        | 30                                              |
| 9·                          | 398                             |                           |                        | 23                                              |
| ·5                          | 416                             |                           |                        | 18                                              |
| ·10                         | 330                             | $P_4$                     | 108                    | 22                                              |
| ·15                         | 352                             |                           |                        | 22                                              |
| ·20                         | 375                             |                           |                        | 23                                              |
| ·25                         | 398                             |                           |                        | 23                                              |
| ·30                         | 418                             |                           |                        | 20                                              |
| ·35                         | 437                             |                           |                        | 19                                              |
| ·40                         | 465                             |                           |                        | 28                                              |
| ·45                         | 485                             |                           |                        | 20                                              |
| ·50                         | 498                             |                           |                        | 13                                              |
| ·55                         | 190                             | $Q_2$                     | $(n + 1) = 323$        | 15                                              |
| 10·                         | 208                             |                           |                        | 18                                              |

Die subapikale Schwesterzelle  $(n + 1)$ , welche, wie aus der Tabelle ersichtlich, um 8 Uhr 15 Min. entstanden ist, wurde vergleichshalber gezeichnet mit folgendem Resultat:

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge der<br>subapikalen Zelle | Bildung einer<br>Querwand | Zuwachs in den<br>letzten 5 Minuten |
|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 8·15                        | 242                                |                           |                                     |
| ·20                         | 242                                |                           | 0                                   |
| ·25                         | 242                                |                           | 0                                   |
| ·30                         | 245                                |                           | 3                                   |
| ·35                         | 250                                |                           | 5                                   |
| ·40                         | 260                                |                           | 10                                  |
| ·45                         | 270                                |                           | 10                                  |



| Der Zeit<br>der Beobachtung | Die Länge der<br>subapikalen Zelle | Bildung einer<br>Querwand        | Zuwachs in den<br>letzten 5 Minuten |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| ·50                         | 282                                |                                  | 12                                  |
| ·55                         | 210                                | P <sub>1</sub> (85 Schrittlänge) | 13                                  |
| 9·                          | 223                                |                                  | 13                                  |
| ·5                          | 235                                |                                  | 12                                  |
| ·10                         | 245                                |                                  | 10                                  |
| ·15                         | 255                                |                                  | 10                                  |
| ·20                         | 266                                |                                  | 11                                  |
| ·25                         | 278                                |                                  | 12                                  |
| ·30                         | 292                                |                                  | 14                                  |
| ·35                         | 302                                |                                  | 10                                  |
| ·40                         | 318                                |                                  | 16                                  |

## 2. Die inneren Veränderungen des Protoplasten während des Längenwachstums der Basidioboluszelle.

Die gesammelten Beobachtungen werde ich Bequemlichkeits halber in zwei Abschnitten getrennt mitteilen und zwar a) die Bewegungen des Zellkernes, b) die Bewegungen des Cytoplasmas. Die Beobachtungen wurden natürlich an lebenden, ungestörten Zellen gemacht, teils an Agarkulturen in Petrischalen, teils in hängenden Tropfen.

A. Die Bewegungen des Zellkernes. Nur in nicht polaren, rundlichen Zellen des Basidiobolus ist der Zellkern rundlich, dagegen in polar gebauten, tropisch mit Richtungswachstum reagierenden Zellen mehr oder weniger ellipsoidal bis länglich. Der Zellkern des Basidiobolus besteht aus einem riesigen Nukleolus, dessen Substanz an der Bildung der Kernplatte teilnimmt und welcher von einer schmalen hyalinen, in vivo schwer sichtbaren, vakuolenähnlichen Kernsubstanz umgeben ist. Der Nukleolus ist dagegen lebend gut sichtbar, und sogar einzelne Phasen der Mitose des Pilzes sind lebend zu verfolgen. Näheres darüber samt Abbildungen findet sich in meiner Abhandlung „Zapiski mykologiczne“ in den Verhandlungen der polnischen Akademie 1899. Bd. XXXIV., S. 24., so wie in dem deutschen Résumé mit Figurenerklärung im Bulletin der Akademie 1896.

Von den hübsch während der Mitose strahlenden Archoplasmastrukturen, sowie von den in fixiertem Zustand so deutlichen achromatischen Fäden ist ohne Fixierung nichts zu sehen.

Versuch V. sollte über die Wanderung des Zellkernes während des Spitzenwachstums der Zelle Belehrung bringen. Als Marke wurde das vordere Ende des Nukleolus benutzt. Die Zeichnungen wurden je 5 Minuten gemacht.

| Die Zeit | Zuwachsbewegung<br>der Zellspitze in den<br>letzten 5 Minuten<br>in $\mu$ | Vorwärtsbewegung<br>des Zellkernes in den<br>letzten 5 Minuten<br>in $\mu$ | Entfernung der Zell-<br>spitze von dem Nu-<br>kleolus<br>in $\mu$ |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 10·5     | 20                                                                        | 21                                                                         | 124                                                               |
| ·10      | 18                                                                        | 16                                                                         | 126                                                               |
| ·15      | 21                                                                        | 19                                                                         | 128                                                               |
| ·20      | 20                                                                        | 20                                                                         | 128                                                               |
| ·25      | 19                                                                        | 20                                                                         | 127                                                               |
| ·30      | 18                                                                        | 20                                                                         | 125                                                               |
| ·35      | 19                                                                        | 23                                                                         | 121                                                               |
| ·40      | 18                                                                        | 19                                                                         | 120                                                               |
| ·45      | 19                                                                        | 17                                                                         | 122                                                               |
| ·50      | 17                                                                        | 17                                                                         | 122                                                               |
| ·55      | 17                                                                        | 19                                                                         | 120                                                               |
| 11·      | 15                                                                        | 18                                                                         | 117                                                               |
| ·5       | 17                                                                        | 11                                                                         | 123                                                               |
| ·10      | 19                                                                        | 4                                                                          | 137                                                               |
| ·15      | 19                                                                        | 15                                                                         | 141                                                               |
| ·20      | 19                                                                        | 21                                                                         | 139                                                               |
| ·25      | 17                                                                        | 19                                                                         | 137                                                               |
| ·30      | 17                                                                        | 18                                                                         | 136                                                               |
| ·35      | 14                                                                        | 18                                                                         | 132                                                               |
| ·40      | 13                                                                        | 17                                                                         | 128                                                               |
| ·45      | 16                                                                        | 13                                                                         | 131                                                               |

Ich habe die Aufzeichnungen der Kernwanderung dieser Zelle noch einige Stunden weiter (in Erwartung der Mitose) geführt, doch will ich die Ziffern nicht weiter reproduzieren, die an dem schon erhaltenen Resultat nichts ändern. Bei dem Längenwachstum der Basidioboluszelle schreitet nicht nur das Plasma der Zellspitze, sondern auch der Zellkern nach vorne fort, ohne daß die beiden Bewegungen streng gleichmäßig erfolgen. Deswegen wechselt auch die Entfernung des Zellkernes von der Zellspitze in nicht näher bestimmbar, jedoch engen Grenzen. Das Vorwärtsschreiten der

wachsenden Zellspitze erfolgt mehr gleichmäßig als das nachfolgende Nachrücken des Zellkernes. Als eine sichtbare Ursache der Ungleichmäßigkeiten in der basifugalen Wanderung des Zellkernes in der wachsenden Zelle ist die basipetale Wanderung der Vakuolen ohne weiteres erkennbar, neben welchen der Zellkern sich nach vorne verschieben muß oder verschoben wird.

Die Bildung der Querwände bei dem Schrittwachstum ist auf die Kernwanderung ohne Einfluß, umso interessanter wäre es, genauer zu erfahren, ob und welche Veränderungen die Kernwanderung während der Mitose erleidet. Daß nach der Mitose beide Tochterkerne rapid auseinanderlaufen, habe ich schon früher (a. a. O.) erwähnt.

Versuch VI. in 1% Peptonagar in einer Petrischale unter Deckglas.

| Die Zeit<br>der Beobachtung | Zuwachsbewegung<br>der Zellspitze in den<br>letzten 5 Minuten<br>in $\mu$ | Vorwärtsbewegung<br>des Zellkernes in den<br>letzten 5 Minuten<br>in $\mu$ | Entfernung der Zell-<br>spitze von dem Nu-<br>kleolus<br>in $\mu$ |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 8:10                        |                                                                           |                                                                            | 181                                                               |
| ·15                         | 7                                                                         | 8                                                                          | 180                                                               |
| ·20                         | 7                                                                         | 10                                                                         | 177                                                               |
| ·25                         | 2                                                                         | 10                                                                         | 169                                                               |
| ·30                         | 3                                                                         | 7                                                                          | 165                                                               |
| ·35                         | 2                                                                         | 5                                                                          | 162                                                               |
| ·40                         | 4                                                                         | 3                                                                          | 163                                                               |
| ·45                         | 7                                                                         | 5                                                                          | 165                                                               |
| ·50                         | 8                                                                         | 3                                                                          | 170                                                               |
| ·55                         | 5                                                                         | 2                                                                          | 173                                                               |

Jetzt beginnt die Kernteilung sichtbar zu werden, der Nukleolus verschwindet.

8:58 In dem Zellkern sind längsgerichtete, fibrillare Strukturen sichtbar.

8:59 Der Zellkern wird kürzer, fast quadratisch, die Kernplatte ist noch nicht sichtbar, an beiden Polen in dem Plasma zeigen sich bedeutende Anhäufungen der Körnchen.

9· Kernplatte sichtbar.

9:1 Der Zellkern breiter als lang, rechteckig.



- 9·4 Der Zellkern ist im Verlaufe einer halben Minute zweimal länger geworden, als er vorher war.
- 9·5 An beiden Polen der jetzt ovalen Kernfigur werden die chromatischen Platten sichtbar, zwischen diesen liegt quadratisch hyaline Substanz.
- 9·7 Am Äquator der Kernfigur sammeln sich kleine Körnchen.
- 9·12 Die kleinen, unregelmäßigen Tochterkerne entfernen sich rasch von der Stelle der mitotischen Figur gegen das Innere der entsprechenden Zelle; von der Querwand ist noch nichts sichtbar.
- 9·14 Die Querwand wird ringförmig angelegt.
- 9·15 Die Querwand ist fertig.

Die Lage der um 9 Uhr 14 Min. angelegten Querwand ist von der Stelle, an welcher der Nukleolus um 8 Uhr 55 Min. sich befand, um  $8\ \mu$  nach der apikalen Seite entfernt, von der apikalen Grenze des Zellkernes um 9 Uhr (in welchem Stadium der Zellkern deutlich rechteckig erscheint) ist die Querwand um  $3\ \mu$  nach der apikalen Seite entfernt. Also während der Wachstumsbewegung der Zelle bewegt sich nicht nur der ruhende Zellkern, sondern die ganze mitotische Figur nach vorne, und die Zellwand wird nicht mehr an derjenigen Stelle der Zelle angelegt, an welcher seiner Zeit die Kernplatte zum Vorschein gekommen war, sondern infolge der Bewegung der mitotischen Figur bedeutend weiter nach vorne zu — in der Mitte der hieher gewanderten Kernfigur.

Die Schnelligkeit der Bewegung der ganzen mitotischen Figur oszilliert in denselben Grenzen wie die des vorher ruhenden Kernes. Viel schneller dagegen bewegen sich die jungen Tochterkerne. Es ist leider keine ganz leichte Aufgabe, die sukzessiven Lagen derselben in rasch folgenden Momenten, mit der Vorwärtsbewegung der Zellspitze zugleich zu zeichnen, und deswegen bleiben meine Aufzeichnungen etwas lückenhaft.

| Die Zeit der Beobachtung | Zuwachs-<br>bewegung der<br>Zellspitze seit<br>der letzten<br>Zeichnung | Vorwärtsbe-<br>wegung des<br>Zellkernes<br>seit der<br>letzten<br>Zeichnung | Entfernung<br>der Zellspitze<br>von dem<br>Zellkern | Länge<br>der Zelle | Anmerkung               |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| 9·                       |                                                                         |                                                                             | 179                                                 |                    | Gemessen vom            |
| 9·12                     | 27                                                                      | 30                                                                          | 165                                                 |                    | Äquator der             |
| 9·15                     | 5                                                                       | 20                                                                          | 150                                                 | 197                | rechteckigen            |
| 9·16                     |                                                                         | 3                                                                           |                                                     |                    | karyolytischen<br>Figur |

| Die Zeit der Beobachtung | Zuwachsbe-<br>wegung der<br>Zellspitze seit<br>der letzten<br>Zeichnung | Vorwärtsbe-<br>wegung des<br>Zellkernes<br>seit der<br>letzten<br>Zeichnung | Entfernung<br>der Zellspitze<br>von dem<br>Zellkern | Länge<br>der Zelle |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|
| 9·17                     |                                                                         | 3                                                                           |                                                     |                    |
| ·18                      |                                                                         | 6                                                                           |                                                     |                    |
| ·20                      | 3                                                                       | 7                                                                           |                                                     | 200                |
| ·27                      | 7                                                                       | 10                                                                          | 132                                                 | 207                |
| ·30                      | 4                                                                       | 7                                                                           | 128                                                 | 211                |
| ·45                      | 17                                                                      | 44                                                                          | 100                                                 | 228                |

Zwischen 9 Uhr und 9 Uhr 45 Min. beträgt die Zuwachsbe-  
wegung der Zellspitze pro Minute etwa  $2\ \mu$  (9—9·15),  $1\ \mu$  (9·15—  
30),  $1\ \mu$  (9·30—9·45), also in Anbetracht der störenden Nutationen  
erreicht sie etwa dieselbe Größe wie vor der Mitose. Dagegen beträgt  
die Bewegung des Zellkernes nach der Mitose pro Minute etwa  
 $3\ \mu$ , während dieselbe vor und während der Mitose nur etwa  $1\ \mu$   
pro Minute betrug.

Diese Beschleunigung der Kernwanderung ist von einer ganz  
anderen Ursache abhängig als die frühere Vorwärtsbewegung des  
Zellkernes, die dabei tätigen Kräfte sind nur in der ersten Zeit  
nach der Mitose tätig, um den jungen Zellkern möglichst rasch in  
die richtige Zelllage zu bringen. Diese Bewegungskräfte des jun-  
gen Zellkernes wirken in der apikalen Zelle ( $n$ ) in derselben  
Richtung wie diejenigen, welche bei dem Bewegungswachstum den  
ruhenden Zellkern transportieren, in der subapikalen Schwesterzelle  
( $n + 1$ ) wirken sie dagegen in der entgegengesetzten, basipetalen  
Richtung. In der subapikalen Zelle ( $n + 1$ ) ist der junge Tochter-  
kern um 9 Uhr 20 Min., also 5 Minuten nach dem Auftreten der  
Querwand um  $37\ \mu$ , um 9 Uhr 45 Min., also 30 Minuten nach  
dem Auftreten der Querwand um  $83\ \mu$  von derselben entfernt. Die  
Geschwindigkeit seiner Rückwärtsbewegung beträgt also etwa  $2\ \mu$   
pro Minute.

Ob die Bewegung des jungen Zellkernes aktiv oder rein passiv  
erfolgt, konnte ich nicht ermitteln. Ebenso wenig habe ich die Ein-  
wirkung äußerer Ursachen auf dieselbe untersucht. Diese Orien-  
tierungsbewegung, welche die jungen Tochterkerne in entspre-  
chende Zelllage rasch bringen, sind offenbar bei vielen Pflanzen  
vorhanden, wenn auch bis jetzt nicht näher beachtet; in lang

zylindrischen Basidioboluszellen erreichen sie eine bedeutende Größe.

*B. Die Bewegungen im Inneren des Cytoplasmas.*

In der wachsenden Zelle des Basidiobolus sind außer den beschriebenen Bewegungen des Zellkernes folgende Veränderungen der Lage sichtbar.

1. Zirkulationsströme der Mikrosomen sind in wachsender Zelle sehr schön sichtbar; die Körnchen strömen mit wechselnder Geschwindigkeit und in sogar häufig wechselnden Richtungen. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Wachstumsrichtung und den Strömungen der Körnchen ist durch Observation nicht zu ermitteln, die beiden Bewegungen scheinen voneinander unabhängig zu sein. Ich habe mich deswegen mit den Zirkulationsströmungen nicht näher befaßt.

2. Die Wachstumsbewegung des Cytoplasmas, welches in der behäuteten Zelle in der Wachstumsrichtung fortschreitet, ist in der Hauptfunktion als eine amöboide, jedoch unipolare Bewegung zu bezeichnen. Die Identität der amöboiden Bewegung nackter Protoplasmen und der Wachstumsbewegung des von fester Hülle begrenzten Basidiobolusplasmas ist besonders in den Fällen klar, in welchen es gelingt, mehrere (2—3) Vegetationsspitzen an der Zelle zu bilden.

Mit der s. g. Strömungsbewegung des Plasmas, wie solches Charlotte Ternetz (Jahrbücher für wiss. Botanik XXXV. 1900 S. 280) bei *Ascophanus carneus* untersucht hat, hat die Wachstumsbewegung des Plasmas nichts zu tun. Die „strömende“ Bewegung des Plasmas betrachte ich als eine rein physikalische Erscheinung. Sie läßt sich sehr schön beobachten, wenn man Agarkulturen verschiedener *Pythium*-, *Achlya*- und *Mucor*arten in Petrischalen öffnet. Die infolge der Transspiration und Austrocknung auftretenden Verschiedenheiten des hydrostatischen Druckes in langen kommunizierenden Röhren werden durch die passiven Bewegungen des Plasmas ausgeglichen. Bei der Wachstumsbewegung des Plasmas in der behäuteten Zelle haben wir dagegen mit einer aktiven Betätigung des lebenden Organismus zu tun, deren Mechanismus jedenfalls verwickelt und trotz aller Hypothesen letzter Dezennien unbekannt ist.

Die Hauptdifferenz zwischen der amöboiden Bewegung der nackten Zelle und dem Streckungswachstum der behäuteten Zelle liegt darin, daß die erste — bei der Hemmung des meristischen



Wachstums — trotz der wechselnden Bewegungen ihr Volum nicht oder nur wenig ändert, während die sich streckende behäutete Zelle — auch bei der Hemmung des meristischen Wachstums — ihr Volum unter Wasseraufnahme vergrößert. Erst dadurch wird der Zusammenhang mit den Nachbarzellen sowie der Turgor der Membran ermöglicht. Im Verlaufe der Streckung wird das wandständige Plasmabeleg immer dünner, und dadurch wird auch die Grenze der weiteren Streckung (ohne Plasmaassimilation) bezeichnet.

Auch bei *Basidiobolus* erfolgt das Streckungswachstum in der ersten Phase des Längenwachstums der Zelle auf dieselbe Weise wie bei anderen Pflanzen, der Turgor der Zelle wird durch Wasseraufnahme von außen erhalten, die Länge und das Volum der Zelle vergrößert sich in dem Maß der Wasseraufnahme. Es ist die Diastole des Protoplasten, auf welches bei dem Schrittwachstum die Systole folgt. Das Plasma kontrahiert sich an der proximalen Seite, die entsprechende Wassermenge wird aus dem Protoplasten entfernt, durch die neue Querwand wird sogar der kontrahierte Protoplast abgeschlossen. Das ist der Vorgang der Systole. Das polare Längenwachstum der Zelle dauert aber, wie ich oben bewiesen habe, ungestört während der Diastole und der Systole, während des Streckungswachstums des Protoplasten, sowie während der Kontraktion desselben fort. Die Erscheinung der Diastole, des Streckungswachstums, ist eben nur ein Hilfsmittel der Zelle, ihren Turgor während des amöboiden Längenwachstums allseitig zu erhalten.

Nachdem gezeigt wurde, daß die Diastole des Protoplasten und das Streckungswachstum eine und dieselbe Erscheinung ist, sollte man auch bei den höheren Pflanzen nach den Erscheinungen der Systole des Protoplasten fahnden. Dieser Punkt soll den Gegenstand weiterer Forschung bilden. Hier möchte ich erwähnen, daß die erwähnten Erscheinungen wahrscheinlich verbreitet sind. In diese Kategorie fallen doch die Einkapselungen des Protoplasmas bei *Asclepiadeen* und *Apocynen*, welche G. Krabbe untersucht hat (*Jahrbücher für wiss. Botanik* XVIII. 1887., S. 380). Zu untersuchen wären in dieser Hinsicht die Pollenschläuche, die Embryoträger der Koniferen, wasserabsondernde Zellen, die Epitheme, und anderer Wachstumserscheinungen mehr. Die Systole ist eben bei *Basidiobolus* durch das Auftreten der Querwand in wünschenswerter Weise bequem markiert, bei anderen Pflanzen kommen dagegen Übergänge vor, so z. B. bei *Pythium* Sect. *Aphrag-*

mium. Bei *Pythium tenue* Gobi werden weder die Sporangien noch die Antheridien von dem vegetativen Mycelium durch Querwände abgetrennt. Bei *Pythium dictyospermum* Racib. tritt keine Querwand unter dem Sporangium, bei *P. proliferum* de By dagegen eine solche wohl auf.

3. Als dritte Erscheinung der Bewegung des Protoplasten will ich die Kontraktion der Pseudopodien am basalen Ende der Basidioboluszelle während der Systole bezeichnen. Eigentlich gehört sie trotz der äußeren Unähnlichkeit als Folgeerscheinung der amöboiden Bewegung ganz zu derselben. Wird die basale Vakuole der wachsenden Basidioboluszelle sehr groß, ihr wandständiger Plasma-beleg sehr dünn, so zieht sich derselbe zu einem oder zu einigen sehr dünnen und langen Strängen zusammen, welche durch die Hauptmasse des Protoplasmas eingezogen werden. Schon vor der Systole sind diese Stränge als dickere Rippen auf dem ganz dünnen Plasma-beleg sichtbar, und zu diesen Rippen zieht sich der dünne Plasma-beleg während der Systole zurück, wobei die Zellflüssigkeit in offene Kommunikation mit der Umgebung tritt. Mit den Vorgängen der Plasmolyse zeigt dieser Vorgang keine Ähnlichkeit. Diese Plasma-fäden, den Pseudopodien sehr ähnlich, zeigen manchmal Varikositäten, Verästelungen, verändern ihre Lage und Gestalt und zeigen an der Oberfläche einzelne Körnchen, welche auf denselben in verschiedenen Richtungen dahin gleiten. Die Körnchenströmung auf diesen Fäden ist mit dem Zirkulationsstrom der Körnchen im Plasma in der Hauptsache identisch, stimmt auch mit der Beschreibung der Körnchenbewegung bei M. Schultze. (Das Protoplasma; zitiert nach Engelmann. Physiologie der Protoplasma- und Flimmerbewegung S. 353) ganz überein. Die Verwandlung der dünnen, plasmatischen Vakuolenhaut in die länglichen Stränge und Faden bezeichnet die Phase der Kontraktion des Plasmas. In den oben mitgeteilten graphischen Darstellungen, welche nur das Wechseln der Länge der Zelle aufzeichneten, konnte natürlicherweise nur das Ende der Systole als vertikaler Strich gezeichnet werden. Um graphisch genau die Dauer der Diastole und der Systole zu bezeichnen, müßte man das wechselnde Volum des Protoplasten kennen. Das Austreten des Wassers aus der basalen Vakuole sollte dann den Anfang, das Einziehen der Pseudopodien des Ende der Systole bezeichnen.

4. Die augenscheinlichsten Bewegungen in dem Protoplasten, während dessen Längenwachstums zeigen die Vakuolen, und das

ist die Ursache, daß man unwillkürlich in den Veränderungen der Vakuolen das Aktive des Wachstums finden will. Eine falsche Vorstellung. Unter dem Mikroskop observieren wir nur die Grenze des lebenden Plasmas und der Vakuolenflüssigkeit und die Veränderungen der Lage dieser Grenze. Die Veränderungen dieser Grenze sind aber nur als Folge der aktiven Veränderungen in dem Plasma möglich. Observiert man die Grenze der Vakuolenflüssigkeit der wachsenden Basidioboluszelle längere Zeit unter stärkerer Vergrößerung z. B. unter Immersionslinse, oder noch besser, versucht man die Veränderungen derselben in kleinen Zeitabszissen zu zeichnen, so steht man vor einer unmöglichen Aufgabe, so rasch wechseln die Umrisse. Nur kinematographische, photographische Momentaufnahmen könnten die Veränderungen fixieren. Vielleicht wird es banal erscheinen, wenn ich die Empfindung und Erinnerung mitteile, die mir bei solchen Beobachtungen vorschwebte. Die stets wechselnde, sinkende und sich hebende Horizontalgrenze des Ozeans bei etwas bewegtem Wasser, von der Höhe des Schiffes beobachtet, erinnert an die stets wogend bewegte Grenze des Plasmas gegen die Vakuolen der wachsenden Zelle. Und ebenso, wie es niemanden in den Sinn kommen wird, die Ursache der Unebenheiten des Ozeanhorizonts in den lokalen, momentan wechselnden Druckdifferenzen der Atmosphäre zu suchen, muß man die Ursache jener die Vakuolenflüssigkeit drückenden, vordringenden und zurückweichenden Plasmamassen in den letzteren selbst suchen. Die wechselnden Konturen der Vakuolen sind eben der Ausdruck der in dem Plasma tätigen mechanischen Kräfte.

Der plasmatische Beleg der Zellen ist bei verschiedener Ernährung verschieden dick. In gut ernährten, kugligen Palmellazellen ist das glykogenreiche, mit Jod braunschwarz sich färbende Plasma vakuolenarm. Auch eine junge apikale Zelle ist gleich nach der Zellteilung sehr vakuolenarm, im Gegensatz zu ihrer subapikalen Schwesterzelle, manchmal sogar (in Ammoniumsulfat + Glykose) ohne jede größere, rundliche Vakuole. Dagegen sind die Zellen der hungernden Kulturen, soweit sie der Länge nach wachsen, von einem riesigen Saft Raum erfüllt, der Plasmabeleg ist dünn, nur am wachsenden Scheitel etwas dicker.

Das Glykogen imprägniert in gut ernährten Zellen fast das ganze Plasma. Ist es weniger reichlich, dann sind es scharf umschriebene Plasmapierten, welche Glykogen aufweisen.



Das Hyaloplasma ist nur an der wachsenden Spitze besser sichtbar, doch auch hier treten in dasselbe von Zeit zu Zeit einzelne Körnchen hinein. Etwas weiter unterhalb der Spitze ist es unmöglich, mikroskopisch einen Hyaloplasmasaum von meßbarer Dicke zu beobachten.

In rasch wachsenden, besonders in besser ernährten Zellen zeigt der distale Teil des Plasmas schon bei schwachen Vergrößerungen sehr deutlich die s. g. fibrillären Strukturen. Bedeutend schwächer sind diese in dem mittleren oder basalen Teil zu sehen. Da die Basidioboluszelle während des Wachstums auch mit starken Linsen bequem zu beobachten ist, so eignet sie sich sehr gut zur Erforschung der scheinbaren, längs gerichteten „Fibrillen“.

Die fibrilläre Plasmastruktur des Basidiobolus wird durch zwei verschiedene Erscheinungen gebildet. Einerseits ist der Plasmabeleg der großen Safräume der basalen und der mittleren Partie der Zelle nie glatt, sondern mit niedrigen beweglichen, ihre Gestalt verändernden, faltenförmigen Wulsten und Rippen bedeckt, wie solche J. Hanstein (Einige Züge aus der Biologie des Protoplasmas S. 5—7) beschrieben hat. Diese wogenförmig sich erhebenden Plasmafalten, auf welchen die Körnchen in verschiedenen Richtungen strömen, verlaufen zwar in verschiedenen Richtungen, verästeln sich sogar netzförmig, in den langen zylindrischen Zellen verlaufen sie jedoch meistens, wenn auch nie streng den Zellrändern parallel, doch im großen und ganzen in der Längsrichtung und erscheinen bei schwacher Vergrößerung fibrillenähnlich. Es sind jedoch nur superfizielle Bildungen des Plasmas. In dem Stadium der Zellsystole kontrahiert sich das dünne Plasma des Vakuolenbelege an diese Falten und Rippen, welche zu den oben beschriebenen pseudopodienähnlichen Plasmasträngen werden und als solche selbst in die fortschreitende Plasmamasse eingezogen werden.

Viel schöner, ja sehr stark ausgesprägt ist die fibrilläre Struktur der plasmareichen, apikalen Zellspitze, in welcher große, rundliche oder ovale Vakuolen manchmal ganz fehlen. Hier wird die fibrilläre Plasmastruktur vorgetäuscht durch ein System von sehr schmalen, kürzeren oder länglichen, manchmal verzweigten, meist längsgerichteten, immer wechselnden, lakunären Vakuolen. Die „Lacunae“ verändern beständig ihre Größe, Gestalt und Lage, manche verschwinden ganz oder vereinigen sich mit benachbarten oder mit gewöhnlichen Vakuolen, andere werden an dem Scheitel der Zelle neu gebildet. Ihr Inhalt ist stärker lichtbrechend als derjenige der

gewöhnlichen Vakuolen, ist glykogenfrei, die Umrisse sind gegen das Plasma hin sehr scharf. Gegen die wachsende Spitze zu konvergieren sie häufig bogenförmig. Als ganzes scheint dieses „Lakunarsystem“ der inneren Kanalisation derselben zu dienen, ein inneres Versorgungs- und Drainagesystem vorstellend. Es sind also in der wachsenden Basidioboluszelle unter den interplasmatischen Saftträumen einerseits die Vakuolen, andererseits die „Lacunae“ zu unterscheiden, von welchen die ersten gegen die ruhende Basis wandern, die Lakunen in dem apikalen Teil angesammelt sind. Manche ganz kleine Lakunen entstehen hier und vergrößern sich nachträglich, andere werden von unten gegen die wachsende Spitze hin verschoben, wieder andere verlängern sich gegen die Basis, oder wandern in dieser Richtung. Die letzte Richtungsbewegung ist am bequemsten zu untersuchen. Die Lakune verlängert sich gegen die Basis, fließt mit anderen zusammen, die tieferen entleeren ihren Inhalt in die Vakuole des Zellinnern, diese in die basale Vakuole, und aus dieser endlich entleert sich bei der Systole der Zelle ihre Flüssigkeit nach außen.

Das Lakunarsystem scheint im Pflanzenreiche sehr verbreitet zu sein. Ein Teil der Physoden Crato's ist sicher mit den Lakunen des Basidiobolus identisch. B. Nemec hat es als reizleitende Struktur beschrieben; gute Abbildungen davon in den Zellen des Allium und der Tradescantia hat G. Haberlandt (Berichte der deutschen bot. Gesell. 1901. XIX. S. 569. Taf. 32) geliefert und mit reichen Literaturangaben versehen. In der zoologischen Literatur — nachdem wahrscheinlich Adamkiewicz als erster verwandte Gebilde gesehen hat — ist in den letzten zehn Jahren eine wahre Flut von diesbezüglichen Untersuchungen publiziert worden. Es scheinen auch einerseits das s. g. „Apparat endozellolare“ Golgi's, andererseits die „Trophospongien“ Holmgren's, die zahlreichen Beobachtungen von T. Browicz an den Leberzellen alle in den Kreis verwandter Lakunensysteme der Zelle zu gehören. Eine zusammenhängende Beschreibung der botanischen Befunde dieser inneren Versorgungs- und Kanalisationssysteme der Zelle wäre sicher eine dankenswerte Untersuchungsaufgabe.

Sind die Lakunen interplasmatische, safterfüllte Räume, so ist ihre längliche Gestalt und ihre Richtung durch die nicht näher sichtbaren, länglichen, längs gerichteten Strukturen des Plasmas selbst bedingt. Die oben erwähnten Rippen der plasmatischen

Belege des proximalen Teiles der Zelle, sowie die vermeintlichen „Fibrillen“ stellen eben die sichtbare Wirkung der längsgerichteten, nichtsichtbaren, festeren Strukturen des anscheinend homogenen Plasmas dar.

Ob das Lakunärsystem an dem Bewegungswachstum unmittelbar beteiligt ist, oder nur bei dem normalen Stoffwechsel der lebenden Zelle und der Bildung der Membran unterstützend mitwirkt, müssen erst weitere Beobachtungen zeigen. Die wechselnden Gestalten der Lakunen sind natürlich eine passive Folge der inneren Bewegungen des Plasmas.

### 3. Das meristische Wachstum unter Hemmung des Bewegungswachstums.

Keimt die kuglige Konidie des *Basidiobolus* in reinem Wasser mit einem dünnen Keimschlauch, so wird durch das Wasser das Bewegungswachstum induziert. Kommt diese Keimhypse in die Luft, so wird infolge der Transpiration das ganze Plasma der Keimhypse in die runde Sekundärkonidie umgebildet, das Bewegungswachstum wird infolge der äußeren Ursachen gehemmt. In beiden Fällen ist das meristische Wachstum, die Bildung neuer Zellindividuen ausgeschlossen.

In der Abhandlung „Über den Einfluß äußerer Bedingungen auf die Wachstumsweise des *Basidiobolus ranarum*, Flora 1896“ habe ich zwei Mittel angegeben, unter deren Wirkung das meristische Wachstum und Bewegungswachstum ungleichmäßig gehemmt werden; es sind: die höhere Konzentration der osmotisch wirksamen Stoffe in dem flüssigen Medium, so wie die als Nahrung sehr gute, osmotisch nur einen niedrigen Wert zeigende Glukose und Ammoniumsulfatlösung.

Daß die hohe Konzentration das Bewegungswachstum (resp. Streckungswachstum) stark hemmt, dagegen viel weniger die Zellbildung beeinflußt, konnte ich am Zuckerrohr nachweisen (Over den groei van riet op zouthoudenden Grond, Archief voor Java-Suikerindustrie VI, 1898, 493). Auf der Plantage Klidang wurde das Zuckerrohr unmittelbar am See im Bereiche der Nipaformation gepflanzt. Zwischen dem Zuckerrohr wuchsen hier *Acrostichum aureum* und *Conyza indica*, typische Pflanzen der Nipaformation. Das Zuckerrohr, welches 9 Monate alt war, maß bei der normalen Stengeldicke von 20—30 mm statt über 2 m nur 0.3—0.5 m.



Während bei in normalen Erde wachsenden Rohrstengeln die Länge der unteren Internodien 65 bis 160 mm beträgt (zahlreiche Messungen sind angegeben bei I. H. Wakker, de Sereh-Ziekte 1897), habe ich bei dem sonst ganz gesunden Salzrohr folgende Längen der aufeinander folgenden Internodien (oberhalb der Erde) notiert: 21, 22, 19, 16, 15, 17, 18, 18, 19, 13, 10, 5 mm. Die Zellen des Parenchyms waren entsprechend kürzer. Nach der normalen Dicke der Internodien und der Vegetationsspitze so wie nach der Zahl der Internodien (viele von ihnen steckten infolge ihrer Kürze beim Umgraben unter der Erde) zu urteilen, war hier die Bildung der Zellen nicht oder nur wenig gehemmt, stark dagegen das Streckungswachstum.

In 5% Na Cl enthaltenden Peptonagar wachsen die Zellen des *Basidiobolus* zunächst in die Länge, doch nicht so bedeutend wie in salzloser Gallerte, ihre Vakuolen sind klein, ihre Wachstumsbewegung langsam. Im Verlaufe der nächsten 2 Tage werden immer kürzere Zellen gebildet, das Schrittwachstum hört ganz auf, die neugebildeten apikalen Zellen bleiben elliptisch, endlich nach einigen Tagen kommen sogar ganz runde apikale Zellen, welche gar nicht in die Länge wachsen, zum Vorschein. Solche isodiametrische Zellen kann man in die neue Gallerte von gleicher Zusammensetzung übertragen. Die Zellen teilen sich in verschiedenen Richtungen des Raumes, werden immer kleiner, wachsen fast gar nicht in die Länge, bilden kompakte Haufen.

Solange das Bewegungswachstum, also Längenwachstum nicht ganz gehemmt ist, reagieren die Zellen auf entsprechende tropische Reize mit Richtungswachstum, resp. Richtungskrümmung. Ist dagegen das Bewegungswachstum gehemmt, so sind gleichzeitig alle tropischen Reaktionen gehemmt. Die letzteren kommen doch nur mit Hilfe des Bewegungswachstums zustande. Die weiter assimilierende und sich teilende Zelle ist in den Zustand der tropischen Bewegungsstarre geraten.

Die Wachstumsrichtung der Pilze wird besonders durch die chemotropischen Reize beherrscht, und zwar unter diesen zunächst durch die negativ-chemotropische Wirkung der eigenen Exkretstoffe, welche die zentripetale, radiäre Wachstumsweise der Kolonien diktiert, durch die positiv-chemotropische Wirkung der guten Nährstoffe, durch den Äerotropismus. Auf alle genannten Reize reagieren die genannten kugligen Zellen des *Basidiobolus* nicht mehr.

Es drängt sich die Frage auf, ob jetzt der Rezeptionsvorgang oder die Reaktionsfähigkeit des Plasmas oder die beiden aufgehoben sind?

Werden die kugligen Zellen in eine Lösung von etwas niedrigerer Konzentration gebracht, so erscheint bald ihr Plasma polar gebaut, im Verlaufe von wenigen Stunden wachsen die Zellen der Länge nach, reagieren auf tropische Reize, die Starre ist verschwunden.

Bequemer als mit Medien von höherer Konzentration der osmotisch wirksamen Stoffe ist die Bewegungsstarre des Basidiobolus mit der sonst so guten Nährlösung: Glykose und Ammoniums Salze herbeizuführen. Zu der Beschreibung aus dem Jahre 1896 (a. a. O.), wie das Palmellastadium des Basidiobolus zu bekommen ist, möchte ich hier folgendes hinzufügen.

Auf 2%-iger Agargallerte mit 1—5% Glykose und 0.5—1% Ammoniumsulfat wächst der Basidiobolus sehr gut, dicke, wenig nutrierende, glykogenüberfüllte Hyphen bildend. Die Zellen teilen sich rasch, jedoch ist der Vakuolenraum der Zelle kleiner als in den 1% Peptonkulturen und die Querwände sind infolge des Schrittwachstums nicht besonders zahlreich. Die Zellen sind sehr dick, jedoch etwas kürzer, die Zuwachsbewegung langsamer. Im Verlaufe von etwa 2 Tagen werden die apikalen Zellen immer kürzer, die subapikalen dagegen keilförmig, breit am apikalen Ende, schmal an der Basis. Infolge der Hemmung des Längenwachstums und des Nachwanderns des Plasmas in das apikale Ende wird dieses immer breiter. Die Zellen teilen sich dann in immer kürzere, zunächst noch elliptische, dann rein isodiametrische, immer kleinere, bis endlich an der Spitze reine Palmellazellen erscheinen, bei welchen die Richtung der Teilungsebene der Zelle von der Richtung der tropischen Bewegungsreize unabhängig erscheint. Diese Zellen zeigen auch kein Bewegungswachstum.

Werden ältere Palmellazellen auf frischen Nähragar, von gleicher Zusammensetzung gebracht, so bilden sich nur Palmellahäufen. Dagegen kann man in erst gebildeten Palmellazellen oder, was noch besser gelingt, in solchen Zellen, die normal weiter wachsend im Verlaufe von wenigen Stunden apolare Palmellen liefern werden, das Bewegungswachstum durch den Sauerstoffmangel induzieren. Werden solche Agarkolonien mit einem großen Deckglas bedeckt, so fangen die Zellen an, in der Randrichtung aërotropisch rasch der Länge nach zu wachsen. Liegen solche längswachsende Zellen in der Nähe eines Sprunges in dem Deckglas, so krümmen sie

sich gegen die Luftquelle seitlich oder sogar in der der vorigen umgekehrten Richtung zurück. Können dagegen die wachsenden Hyphen in die Nähe des Deckglasrandes in eine gewisse Tension des Sauerstoffs, so hören sie auf zu wachsen und bilden hier wiederum nur kuglige Palmellen. Noch schöner tun es solche Hyphen, welche bis über Deckglasrand in die unbedeckte Agarschicht hineingewachsen sind.

Die negativ chemotropisch wirkenden Exkretstoffe der Kolonie können also in dieser Nährlösung eine tropische Reaktion in späteren Stadien nicht hervorrufen, ebenso wenig vermag die positiv chemotropisch wirkende Nährlösung die Bewegungsstarre zu überwinden. Doch noch in diesem Stadium der Starre wirkt der positive Aërotropismus anregend. Die Möglichkeit der Reaktion ist also vorhanden, nur muß der Rezeptionsvorgang entsprechend wirken. Man möchte annehmen, da die Fähigkeit der Reaktion als noch erhalten bewiesen wurde, daß bei Luftzutritt, Glukose und Ammoniumsulfat, bei der dadurch bewirkten guten Ernährung der Rezeptionsvorgang mancher chemischen tropischen Reize gehemmt wird, daß diesbezüglich die Narkose eingetreten ist. Doch lassen sich auch gegen diese Annahme einige Bedenken geltend machen, auf welche ich jedoch um nicht mehr mit Hypothesen zu operieren, nicht eingehen will.

Die Kultur der Basidioboluspalmellen auf frischem Glykose + Ammoniumsulfatagar, welche nur Palmellen bildet, soll ein willkommenes Objekt sein. die Erscheinungen des Betriebsstoffwechsels bei dem meristischen Wachstum allein, ohne Trübungen durch das Bewegungswachstum, zu zeigen.

#### 4. Das Bewegungswachstum unter Hemmung des meristischen Wachstums

Alle Entomophthoreen gelten, so weit mir bekannt, bis jetzt als obligate Parasiten, da es noch niemandem gelungen ist, sie in einer künstlichen Nährlösung zu kultivieren. Daß aber die künstliche Kultur der Entomophthoreen, welche auch eine hohe praktische Bedeutung erhalten kann, gelingen wird, zeigt der Umstand, daß die damit infizierten Insektenleichen auf einen Peptonagar gelegt, viel mehr Konidien bilden als ohne diesen, sogar reiche und üppige, später konidienbildende Hyphenbündel, außerhalb, jedoch neben der Leiche unter diesen Bedingungen bilden. Es wird also doch



ein Teil der Nährlösung assimiliert. Versucht man dagegen die Hyphen oder Konidien der Entomophthoreen auf einer gewöhnlichen Nährlösung zur Keimung zu bringen, so bekommt man gleich die Konidienträger, welche mit der Konidie enden; diese bildet dann die Tertiär-, die Quartärkonidie u. s. w. bis zu vollständiger Erschöpfung. Das Bewegungswachstum dauert fort, das meristische Wachstum ist sistiert.

Die Hemmung des meristischen Wachstums, welche in diesem Fall sehr klar demonstriert wird, ist offenbar durch den Mangel eines noch unbekannten Reizes in der Nährlösung bedingt, welcher das Assimilationswachstum induziert. Ich habe versucht, durch Bedecken der keimenden Konidien der *Entomophthora radicans* mit einer dünnen Schicht Nähragar die Pflanze zur Assimilation zu zwingen, habe auf diese Weise sogar lange vegetative Hyphen erhalten, bin jedoch bei der etwas schmutzigen Arbeit nicht zu reinen Kulturen gekommen.

Die Hemmung des Assimilationswachstums, welche bei *Empusa* oder *Entomophthora* leider so leicht zu sehen ist, versuchte ich bei *Basidiobolus* durch Nahrungsmangel zu erzielen. Indessen geht dabei der *Basidiobolus* zur Bildung der geschlechtlichen Dauersporen über, und nur in den wenigen Stunden vorher kann man rasches Schrittwachstum ohne Zellteilungen sehen. Eine graphische Darstellung des wahrscheinlich nur wenig durch die Assimilation getriebenen Bildes habe ich schon oben geliefert.

Bei dem Bewegungswachstum werden chemische Betriebsstoffe und Baustoffe zur Bildung der Membran verbraucht. Es führt auch das reine Bewegungswachstum, wie oben von *Entomophthorakonidien* erzählt wurde, zur Erschöpfung der Zelle. Im Verlaufe des Wachstums wird die Zelle substanzärmer und kleiner.

##### 5. Die gestaltende Wirkung der chemotropischen Reize.

Oben wurde gezeigt, daß die *Basidiobolus*-zelle erst dann das Bewegungswachstum zeigt, wenn das Plasma, durch äußere Ursachen polar geordnet, polare amöboide Bewegung im Innern der Zellhaut ausführt. Die Richtung dieser polaren Plasmabewegung hängt von den äußeren Reizen ab. In diesem Kapitel möchte ich nachweisen, daß diese Richtung durch die chemotropischen Reize beliebig verändert werden kann. Dadurch entstehen zunächst die chemotropischen Krümmungen der Zelle, welche infolge der Kürze der

plastischen, wachsenden Zellmembranpartie fixiert werden. Dadurch kann aber jeder beliebige, wenn auch vorher ruhende Punkt der Oberfläche des Plasmas zum Vegetationspunkt werden, es können sogar mehrere Vegetationspunkte auf einer Zelle zugleich induziert werden. Infolge des Reizes resultiert dann nicht mehr eine tropische Krümmung, sondern eine Neubildung, welche die Gestalt der wachsenden Zelle mehr oder weniger, manchmal sehr bedeutend verändert. Bei höheren Pflanzen trennen wir aus Bequemlichkeitsrückichten die morphotischen Reaktionen von den tropischen, bei einer einzelligen Pflanze, wie *Basidiobolus* ist zwischen den beiden anscheinend so verschiedenen Vorgängen eine durchgreifende Differenz nicht zu finden, durch die Übergänge sind beide verbunden.

Zwei Reihen von Versuchen sollen es zeigen.

Was die erste Versuchsanstellung anbelangt, so verfähre ich auf folgende einfache Weise, die ich auch für Hörsaalprojektionen empfehlen kann. Es wird zunächst in einer flachen Schale auf einer Agargallerte von genau bekannter chemischer Zusammensetzung, aber mit Zusatz von Kongorot, die Kultur des *Basidiobolus* angesetzt und zur Bildung einer, bis 1 cm breiten Kolonie gewartet. In dieser liegen alle Zellfäden dicht nebeneinander, radiär, also mikroskopisch fast parallel geordnet, die Zellmembranen intensiv rot gefärbt. Von der Randzone einer solchen üppig wachsenden Kultur werden quadratische, einige Millimeter breite, intensiv rot gefärbte Stücke herausgeschnitten und in eine neue Agargallerte von gleicher Agarkonzentration, jedoch von anderer eben zu prüfender, chemischer Zusammensetzung im Momente des Erstarrens untergetaucht. Nach dem Erstarren wachsen bald die Zellen des Pilzes weiter und die Art und Weise des Wachstums unter der Wirkung neuer Agargallerte läßt sich leicht mit der früheren vergleichen, indem neu gebildete Membranpartien farblos bleiben, während die früheren, rot gefärbten als Vergleichsmaterial daneben liegen.

Schneiden wir ein quadratisches Stückchen aus einer rotgefärbten, alten, 1%-igen Peptonkultur heraus, tauchen es in einer frischen, auch 1%-igen Peptonagargallerte unter, so sind nach einer Stunde bei 24° C. Temperatur die Spuren des weiteren Wachstums schon deutlich, in der folgenden zweiten Stunde beobachten wir sehr gut die tropischen Wachstumsvorgänge, später strahlen die neugebil-

deten Hyphen schon radiär nach allen Seiten von der roten Impfstelle aus. In dieser sehen wir die alten Hyphen parallel nebeneinander geordnet, einzelne Zellen der Hyphen zeigen eine gut ausgeprägte Polarität.

Die Polarität der Basidioboluszelle kommt in folgenden Erscheinungen zum Vorschein. Die Zelle wächst nur mit ihrem apikalen Ende, ohne bei dieser Vorwärtsbewegung durch die wenig bedeutende zirkumnutierende Bewegung beeinflusst zu werden. Der Zellkern befindet sich der wachsenden Spitze etwas näher als der Basis. Bei dem basalen Ende der Zelle liegt die große Vakuole. Das Protoplasma gleitet beim Wachstum immer weiter von der Basis der Zelle nach vorne, bei rascher Bewegung schrittweise neue Querwände am basalen Ende der Zelle bildend. Die tiefer liegenden Zellen des Fadens wachsen seitlich aus, jedoch nur aus ihrem apikalen Ende dicht unter der Querwand nächst höherer Zelle.

Die Polarität der Basidioboluszelle läßt sich nun durch die oben beschriebene einfache Versuchsanstellung beliebig beeinflussen und ändern, ja sogar ganz umkehren. Im Verlaufe der zweiten Stunde läßt sich dabei folgendes beobachten.

Die apikalen Zellen wachsen ungestört in früherer Richtung nach vorwärts in die neue Nahrung, anders dagegen die Zellen

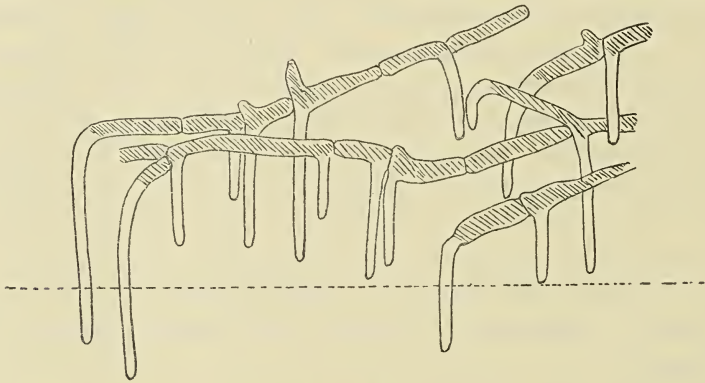


Fig. 6.

längs der Seitenwände des Impfblockes. (Zur Erläuterung dient Fig. 6, auf welcher die rotgefärbten Membranteile, also die alten Zellgestalten schraffiert sind). Die apikalen Zellen der Seite des Blockes ändern tropisch ihre Wachstumsrichtung und richten sich



senkrecht zur Schnittfläche des Impfblockes. Auch alle subapikalen Zellen des Fadens fangen an, stark zu wachsen. Die Wachstumsrichtung dieser Zellen ist jetzt senkrecht zur Schnittfläche, grade in die neue Nahrung. Doch ist die Stelle, auf welcher diese Zellen bei ihrem Längenwachstum seitlich auswachsen, irgend ein Punkt auf der der frischen Nahrung zugekehrten, langen Längskante, während er früher auf die apikale Ringzone beschränkt war. Die gegenüberliegende Längskante der Zelle ist jetzt zur Basis geworden, von welcher das Plasma sich in ihrer Bewegung entfernen wird. Und es wird anscheinend kein Punkt einer langen, geraden, der Agar-schnittfläche parallelen, zylindrischen Zelle speziell zur Bildung des wachsenden Zellastes bevorzugt. Bald wächst die Zelle auf ihrem früheren apikalen, bald auf basalen Ende oder irgendwo in der Mitte. Ja, es kommt vor, daß die Zelle an zwei oder in seltenen Fällen sogar drei Stellen Ausstülpungen macht und zugleich zu wachsen beginnt, doch später beginnt einer dieser Punkte intensiver zu wachsen, und endlich wandert alles Plasma nur in diesen Ast aus. Die Zelle ist inäquipolar geblieben, doch dem Wechsel der Richtung des Diffusionsstromes der Nahrung um 90 Grad, ist auch die Orientierungsachse der Gleitungsrichtung des Plasmas um 90 Grad gefolgt; die eine Seitenkante ist apikal, die andere basal geworden, während die früheren Polpunkte neutral bleiben.

Ähnlich verhält sich das Wachstum der Zellen auf der basalen Kante des Impfblockes. Die richtende Wirkung des Diffusionsstromes ist hier der früheren Richtung entgegengesetzt. Die zahlreichen Zellen fangen an, hier an der Basis zu wachsen, andere seitlich neben der Basis, wieder andere, welche schon früher in der früheren Richtung etwas ausgewachsen waren, richten tropisch die wachsende Spitze in entgegengesetzter Richtung (Fig. 7). Es gelingt also bei *Basidiobolus* die ausgesprochene Polarität der Zelle mit Hilfe chemischer Reize in beliebiger Weise zu lenken, ja total umzukehren.

Bei *Basidiobolus* ist es weiter klar, daß die morphologische Polarität der Zelle und der Zellkolonien eine notwendige Folge der Bewegungsrichtung des in der Zellmembran eingeschlossenen und gleitenden Plasmas ist. Nur weil es gelingt, die amöboidale Plasmabewegung des *Basidiobolus* chemotaktisch zu lenken, resultieren als bleibende Wirkungen die tropisch gekrümmten Zellmembranen, die an sonst unerwarteten Stellen erfolgenden Zellauswüchse — die

äußere, durch die bleibenden Zellmembranen gekennzeichnete Gestaltung des Pilzes, als dessen Chemomorphose. Und nur weil das Plasma des Pilzes auf Richtungsreize mit ihrer amöboidalen Bewegung einseitig reagiert, bekommen wir die Erscheinung der zwar

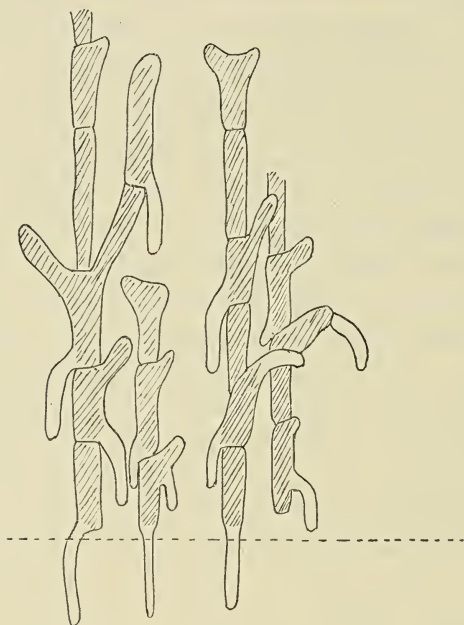


Fig. 7.

mit Wechsel der Richtung des Reizes labilen, jedoch ausgesprochenen Polarität. Die physiologische Polarität des Plasmas ist also primär, ihr folgt zwangsweise die morphologische Polarität der Zellen und Zellkolonien. Wird auch bei einer assimilierenden Basidioboluszelle die gleitende Richtungsbewegung des Plasmas gehemmt, so erlischt auch, wie ich an anderer Stelle der Abhandlung zeige, deren Polarität.

Die Umkehrung der Bewegungsrichtung des Plasmas erfolgt aber auch unter ganz normalen Verhältnissen, nämlich während der Befruchtung. Die kuglige Zygote bildet sich bekanntlich an der Grenze zweier kopulierenden Zellen. Schreiten die beiden Schwesterzellen zur Kopulation, so ziehen sich ihre Plasmen aus den häufig langgestreckten Zellen zu deren Grenzmembran zurück,

das Plasma der hinteren Zelle des Fadens bewegt sich jetzt also nach vorwärts in der gewöhnlichen Wachstumsrichtung, das Plasma der vorderen Zelle dagegen in entgegengesetzter Richtung, kehrt also zurück.

Oben wurde erwähnt, daß beim Wechsel der Richtung des chemotropischen Reizes die Zelle an den alten, nicht mehr wachsenden Stellen zu wachsen beginnt, an den Stellen, deren Membran durch das Kongorot tief tingiert worden ist. Manchmal geschieht es sogar an mehreren Stellen zugleich, in welchen Fällen das Plasma der behäuteten Zelle einer Myxoamöbe von wechselnder Gestalt ungemein ähnlich wird. Doch dauert eine solche Multipolarität der Basidioboluszelle in diesem Fall nicht lange, einer der wachsenden Vegetationspunkte gewinnt die Oberhand, das Plasma der ganzen Zelle zieht in der Richtung desselben, andere Vegetationspunkte ganz verlassend und entleerend. Bei der Betrachtung der Zellen mit zunächst mehreren gleichzeitigen Vegetationspunkten möchte man gerne die Betätigung des einzigen Zellkernes an der Wachstumsbewegung erforschen. Die Lokalisation des Reaktionsstelle des Plasmas ist in solchen Fällen von der Kernlage unabhängig, aber auch an dem Rezeptionsvorgang scheint der Zellkern nicht beteiligt zu sein. Es scheint die tropische Richtungsbewegung ohne direkte Betätigung des Zellkernes, nur im Plasma zu erfolgen. Doch ist es mir bei Basidiobolus nicht gelungen, darüber ein entscheidendes Experiment anzustellen, ein solches wäre bei anderen Organismen leichter zu bewerkstelligen.

Eine andere bequeme Methode, tropische Wachstumsrichtungen und dadurch auch dauernde, ungewöhnliche Gestaltungen durch chemische Reize hervorzurufen, besteht darin, daß man Basidiobolus (oder andere Pilze), auf einer Agargallerte ohne gelöste Nährlösung, jedoch mit sehr kleiner Menge gut geschüttelten Olivenöls wachsen läßt. Statt Olivenöl kann man Kakaobutter, oder Lecithin gebrauchen. Schöne Bilder werden erhalten, wenn man Olivenöl mit Lecithin mischt und mit Chlorophyll färbt. Falls man nur dafür sorgt, nicht zu viel Fettsubstanz dem Agar zuzusetzen, so findet man nach dem Erstarren des Agars in der Petrischale nur kleine, voneinander entfernte kreisförmige Fetttröpfchen auf der Oberfläche der Gallerte, zwischen welchen man einen Pilz impfen kann. Die Sphäre der tropischen Wirkung des Tropfens ist sehr klein, gewöhnlich ist die gestaltende Wirkung erst dann sichtbar, wenn



eine Zelle bei dem Vorwärtswachsen dasselbe tangiert oder durchquert.

In solchem Nähragar untergetauchte, also ohne Berührung mit den Fetttropfchen wachsende Zellen hungern und sind in diesem Hungerstadium sehr empfindlich gegen verschiedene, unberechenbare lokale Reize des Mediums. Nicht nur bedeutende tropische



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

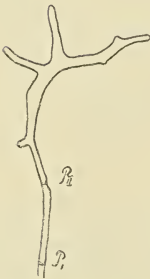


Fig. 11.

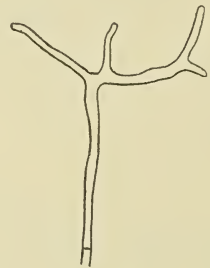


Fig. 12.

Krümmungen sind an ihrem wachsenden Ende zu sehen, sondern es bilden sich häufig neue, manchmal sogar zahlreiche (bis 10) neue Vegetationspunkte, in welche das Plasma amöboidal gleitet und welche Verzweigungen bilden. Es können dann zu gleicher Zeit mehrere Zelläste wachsen. Einige solcher verästelten Zellen zeigen Fig. 8—12 bei schwacher Vergrößerung.

Kommt eine der Zellen in die Nähe eines Fetttropfchens, so wächst sie entweder in gerader Richtung weiter, oder krümmt ihre Spitze gegen dieses, oder — und das geschieht am häufig-

sten — bildet sie einen oder sogar mehrere Äste, welche gegen das Tröpfchen wachsen und dieses peripherisch umwachsen. Solche Zellen verzweigen sich weiter und reichlich an der Oberfläche des Tropfens, dringen immer tiefer in dieses hinein, und als wenn sie in eine Falle geraten wären, verlassen sie es bis zur Bildung der Konidien nicht mehr. Die Zelläste sind jetzt sehr dicht, kurz, unregelmäßig gekrümmt und bilden endlich einen dichten Knäuel. In großen Knäueln kommt es zu wiederholten Zellteilungen; solche bilden nach dem Erschöpfen des Fettes reichlich Konidien und Zygoten. Die kleinen Knäuel bleiben aber gewöhnlich nur ein seitliches Anhängsel einer weiter wachsenden Basidioboluszelle, und sind in diesen Fall von verschiedenen Haustorien der parasitischen Pilze (Uredineen, Entyloma, Peronospora) morphologisch nicht zu unterscheiden. In der Fig. 13 — 15 sind einige solcher Haustorien abgebildet.

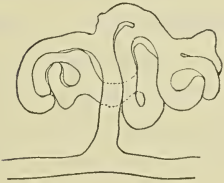


Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 15.

Es hängt von äußeren Bedingungen, also von dem Experimentator ab, ob die Basidioboluszelle vegetativ wächst, Konidien oder geschlechtliche Zygoten bildet, ob sie apolar, polar oder multipolar, kuglig oder länglich, länger oder kürzer, dünner oder dicker, gerade oder gekrümmt, unverzweigt oder verzweigt wird, in der früheren oder in umgekehrter oder seitlicher oder sogar in mehreren Richtungen zugleich wächst. Da alle diese Wachstumsmodi infolge der starren Membranhaut gestaltend wirken, so ist die äußere Gestalt der Basidioboluszelle nur die Folge der äußern, chemischen Wirkungen, eine Chemomorphose derselben. Überblicken wir verschiedene bis jetzt bekannte Chemomorphosen der Pilze, so findet man darin recht heterogene Erscheinungen. Sehr häufig begegnen

wir einer Hemmung des Bewegungswachstums, welche zur Bildung rundlicher, nicht der Länge nach sich streckender Zellen führt. Bei *Aspergillus niger* wirken auf solche Weise Chloroform oder Jod. In anderen Fällen wird dagegen das meristische Wachstum mancher Zellen sistiert, wie z. B. bei *Aspergillus* in Thionatkulturen. In anderen Fällen wieder wird die eine oder die andere Wachstumsweise nur beschleunigt (Interferenzbildung), oder auch qualitativ abgeändert wie in oben beschriebenen Versuchen mit *Basidiobolus*.

### Zusammenfassung.

Die Erscheinung des Schrittwachstums ermöglicht in der Vorwärtsbewegung des *Basidiobolus* zwei aufeinander folgende Phasen des Plasmas, der Expansion und der Kontraktion, die Diastole und die Systole der Zelle zu unterscheiden. Die Diastole des Plasmas ist mit dem Streckungswachstum identisch. Die Systole ist mit dem Wasseraustritt aus der basalen Vakuole der Zelle verbunden.

Das Schrittwachstum kann auch ohne Assimilation fort dauern. Es ist überhaupt das Assimilationswachstum (van Thieghem; morphologische Assimilation Roux, Vermehrungswachstum, meristisches Wachstum<sup>1)</sup>), also die Organisation neuer Zellindividuen von dem Bewegungswachstum, welches nur einzelne Organe, Zellen oder Zellteile in die entsprechende Raumlage bringt, zu unterscheiden. Der Betriebsstoffwechsel, die Energetik, so wie die Reizreaktionen beider Wachstumsprozesse sind verschieden. Beide sind zeitweise trennbar, normal wirken sie harmonisch zusammen.

Die Vorbedingung für die tropischen, sowie für die Gestaltungsreaktionen der Zelle ist das Vorhandensein des Bewegungswachstums; die Hemmung des Bewegungswachstums erzeugt die Starre, sein Vorhandensein wirkt als der allgemeine tropische Tonus.

Die tropischen und die Gestaltungsreaktionen der *Basidiobolus*-zelle sind nur der Ausdruck der taktischen, amöboiden Plasmabewegung im Inneren der durch das Plasma wachstumsfähig gemachten Zellhaut.

<sup>1)</sup> Der Terminus Assimilationswachstum ist etwas unangenehm, weil zweideutig. Bei dem Bewegungswachstum erfolgt doch ebenso der Verbrauch der Assimilate. Vielleicht ist der hier benutzte Terminus „meristisches Wachstum“ in dem J. Massart schon von Merismus gesprochen hat, glücklicher.

---



51. M. M. P. RUDZKI m. c. Siła ciężkości w Krakowie, S. Francisco i Dehra-Dun. (*La gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun, réduite à l'aide d'une nouvelle méthode*).

### 1. Introduction.

Il y a deux ans<sup>1)</sup> j'ai proposé une modification de la méthode dite „de condensation“ de M. Helmholtz qui sert à la réduction de la gravité. J'avais alors l'intention de revenir à la même question dans un mémoire plus étendu, mais diverses occupations ayant empêché la réalisation de ce projet, j'y ai renoncé et je me suis décidé à publier le présent mémoire, contenant quelques explications et quelques applications de la méthode susdite.

Ayant exposé les principes de la méthode dans mon mémoire précédent, je pense, qu'il suffira maintenant d'exposer brièvement son idée fondamentale.

La détermination de la figure du géoïde d'après les mesures de la gravité repose effectivement sur le théorème de Stokes qui suppose un corps dont la surface extérieure est d'équilibre. Comme sur les continents la surface extérieure n'est pas d'équilibre il faut considérer, au lieu de la Terre, un corps idéal ayant exactement la même figure que le géoïde et tel que sa surface extérieure soit d'équilibre. A ce but il faut supprimer toutes les masses attirantes extérieures au géoïde et les remplacer par une couche simple infiniment mince répandue sur la surface du géoïde de telle façon que son potentiel en chaque point de cette surface soit égal au potentiel dû aux masses extérieures supprimées. Cette opération est possible; on peut l'effectuer à l'aide de méthodes développées par MM. Robin, Korn, Zaremba, Stekloff et Liapunoff, et la seule difficulté consiste en ce qu'il faut former la couche susdite, tandis que la figure du géoïde n'est pas encore exactement connue. Aussi faut-il procéder par des approximations successives. A la première approximation, on peut considérer le géoïde, comme un ellipsoïde de révolution et, quand il s'agit des calculs numériques, même comme une sphère.

Les erreurs qu'on commet, en agissant de la sorte, ont moins d'influence sur les résultats des calculs que les erreurs dans l'évaluation de l'attraction des masses adjacentes à la station donnée.

<sup>1)</sup> Sur la détermination de la figure de la Terre d'après les mesures de la gravité. Bull. Astr., tome 22 (1905), pp. 49–76.

Ces dernières erreurs ne peuvent être évitées parce qu'il est pratiquement impossible de représenter exactement à l'aide des formules mathématiques les accidents du terrain et qu'on ne peut apprécier exactement la densité des couches inaccessibles à l'examen direct du géologue.

Admettons donc qu'il est permis de considérer le géoïde comme une sphère. En partant de cette hypothèse on peut introduire une simplification importante, on peut, notamment, former le corps idéal à l'aide de la méthode d'inversion. En désignant le rayon de la sphère par  $a$ , on substitue pour un point extérieur de masse  $m$ , situé à la distance  $r$  au centre de la sphère, un point intérieur de masse:

$$m' = \frac{m \cdot a}{r},$$

situé sur le rayon allant à  $m$  à la distance:

$$r' = \frac{a^2}{r}$$

au centre de la sphère. On sait que le potentiel du point intérieur  $m'$  défini de la sorte sera, en tout point de la sphère de rayon  $a$ , égal au potentiel du point extérieur  $m$ .

Tandis que le potentiel ne change pas dans la surface de la sphère, la gravité dans cette surface changera nécessairement, mais il est facile de calculer la différence entre la gravité avant et celle après la substitution des masses intérieures aux masses extérieures. Cette différence, calculée dans l'hypothèse que le géoïde peut être assimilé à une sphère, constitue la première approximation à la correction qu'il faut appliquer à la gravité observée, pour en déduire la gravité propre au corps idéal.

## 2. Formules.

Dans mon mémoire du Bull. astr. (voyez ci-dessus) j'ai désigné le potentiel des masses extérieures supprimées par  $E$ , celui des masses intérieures substituées aux premières par  $I$  et la correction de la gravité à faire par  $f'$ . Désignons encore le rayon allant à la station considérée par  $R$ . Dès lors

$$f' = \frac{\partial E}{\partial R} - \frac{\partial I}{\partial R}$$

On s'explique facilement les signes  $+$  devant  $\frac{\partial E}{\partial R}$  et  $-$  devant  $\frac{\partial I}{\partial R}$ , si l'on se souvient que la gravité est dirigée dans le sens opposé à celui, dans lequel croît le rayon.

Il faut avant tout calculer les deux potentiels  $E$  et  $I$ . Imaginons un cône infiniment délié dont le sommet se trouve au centre  $O$  de la sphère, soit  $d\omega$  l'angle solide au sommet de ce cône et  $\theta$  l'angle que l'axe du cône fait avec le rayon allant au point attirant. Calculons le potentiel de la masse limitée par la surface de la sphère, les parois du cône et par la surface extérieure des continents.

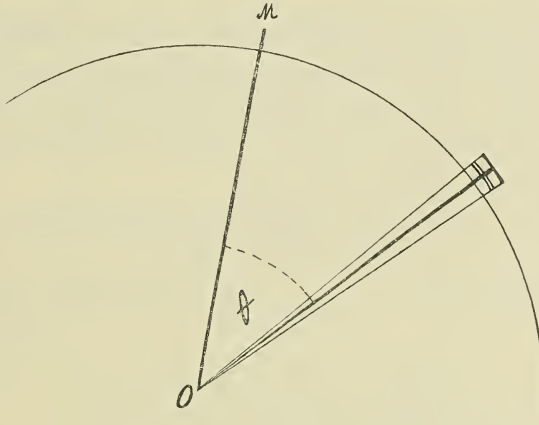


Fig. 1.

A ce but, imaginons cette masse divisée en tranches infiniment minces, parallèles à la surface de la sphère. Soit  $r$  la distance de la tranche élémentaire au centre de la sphère, soit  $\delta_c$  la densité de cette tranche élémentaire, soit, d'autre part,

$$\overline{OM} = R = a + h$$

la distance du point attiré  $M$  au centre,  $a$  étant le rayon de la sphère et  $h$  l'altitude du point  $M$  au-dessus du niveau de la mer. Le potentiel de la tranche élémentaire, précisée tout à l'heure, sur le point  $M$  sera

$$\delta E = \frac{\delta_c d\omega \cdot r^2 dr}{\sqrt{R^2 - 2Rr \cos \theta + r^2}}$$



Considérons ensuite la masse intérieure qui dans la méthode d'inversion remplace la tranche élémentaire limitée par le même cône et située à la distance  $\frac{a^2}{r}$  au centre  $O$ . La densité de cette masse sera:  $\delta_c \frac{a}{r}$ . Son potentiel sur  $M$  sera donc

$$\begin{aligned} \delta I &= \delta_c d\omega \cdot \frac{a}{r} \cdot \frac{r^2 dr}{\sqrt{R^2 - 2R \frac{a^2}{r} \cos \theta + \frac{a^4}{r^2}}} = \\ &= \delta_c d\omega \frac{a}{R} \frac{r^2 dr}{\sqrt{r^2 - \frac{2a^2}{R} r \cos \theta + \frac{a^4}{R^2}}} \end{aligned}$$

Pour obtenir le potentiel  $\Delta E$  du cône tronqué élémentaire extérieur à la sphère il faut sommer les potentiels de toutes les tranches qui le composent, c'est-à-dire intégrer  $\delta E$  entre les limites  $r = a$  et  $r = b$ , où  $b = a + z$ ,  $z$  étant l'altitude de la surface du continent au-dessus du niveau de la mer.

Nous allons exécuter cette intégration en supposant la densité indépendante de  $r$ . Nous obtiendrons alors:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \delta_c d\omega \left[ R^2 \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \log (D + r - R \cos \theta) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{D}{2} \left( r + 3 R \cos \theta \right) \right]_{r=a}^{r=b}, \end{aligned}$$

où l'on a posé pour abréger l'écriture:

$$\sqrt{R^2 - 2Rr \cos \theta + r^2} = D.$$

De la même manière nous trouverons le potentiel  $\Delta I$  de la masse intérieure remplaçant le petit cône tronqué extérieur. Les limites de l'intégration sont les mêmes que dans l'autre intégrale. On obtient:

$$\begin{aligned} \Delta I &= \frac{u}{a} \delta_c d\omega \left[ u^2 \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \log (D_1 + r - u \cos \theta) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{D_1}{2} \left( r + 3u \cos \theta \right) \right]_{r=a}^{r=b}, \end{aligned}$$

où, pour abréger, on a posé

$$\frac{a^2}{R} = u, \quad \sqrt{\frac{a^4}{R^2} - \frac{2a^2}{R} r \cos \theta + r^2} = D_1$$

Pour avoir l'élément  $\Delta f'$  de la correction  $f'$  dû au cône élémentaire tronqué extérieur et à la masse élémentaire intérieure qui le remplace, il faut former l'expression:

$$\Delta f' = \frac{\partial (\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial (\Delta I)}{\partial R}.$$

On trouve:

$$(I) \quad \frac{\partial (\Delta E)}{\partial R} = \delta_c d\omega \cdot \left\{ \begin{aligned} & 2R \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \log \left( \frac{D_b + b - R \cos \theta}{D_a + a - R \cos \theta} \right) \\ & + R^2 \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \cdot \left[ \frac{(R - b \cos \theta - D_b \cos \theta)}{D_b (D_b + b - R \cos \theta)} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{(R - a \cos \theta - D_a \cos \theta)}{D_a (D_a + a - R \cos \theta)} \right] \\ & + \frac{3}{2} \cos \theta (D_b - D_a) + \frac{1}{2} \frac{(b + 3R \cos \theta)}{D_b} (R - b \cos \theta) \\ & \quad - \frac{1}{2} \frac{(a + 3R \cos \theta)}{D_a} (R - a \cos \theta) \end{aligned} \right\}$$

Il est à peine nécessaire d'expliquer que

$$D_a = \sqrt{R^2 - 2Ra \cos \theta + a^2}, \quad D_b = \sqrt{R^2 - 2Rb \cos \theta + b^2}$$

De même:

$$(II) \quad -\frac{\partial (\Delta I)}{\partial R} = \frac{a^3}{R^3} \cdot \delta_c d\omega \cdot \left\{ \begin{aligned} & 2u \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \log \left( \frac{D_{1b} + b - u \cos \theta}{D_{1a} + a - u \cos \theta} \right) \\ & + u^2 \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \left[ \frac{u - (D_{1b} + b) \cos \theta}{D_{1b} (D_{1b} + b - R \cos \theta)} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{u - (D_{1a} + a) \cos \theta}{D_{1a} (D_{1a} + a - R \cos \theta)} \right] \\ & + \frac{3}{2} \cos \theta (D_{1b} - D_{1a}) + \frac{1}{2} \frac{(b + 3u \cos \theta)}{D_{1b}} (u - b \cos \theta) \\ & \quad - \frac{1}{2} \frac{(a + 3u \cos \theta)}{D_{1a}} (u - a \cos \theta) \end{aligned} \right\}$$

$$+ \frac{a}{R^2} \delta_c d\omega \cdot \left\{ \begin{aligned} & u^2 \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \log \left( \frac{D_{1b} + b - u \cos \theta}{D_{1a} + a - u \cos \theta} \right) + \\ & \quad + \frac{D_{1b}}{2} (b + 3u \cos \theta) \\ & \quad - \frac{D_{1a}}{2} (a + 3u \cos \theta) \end{aligned} \right\}$$

avec

$$D_{1a} = \sqrt{u^2 - 2ua \cos \theta + a^2}, \quad D_{1b} = \sqrt{u^2 - 2ub \cos \theta + b^2}$$

Il serait évidemment très ennuyeux de calculer tous les termes des expressions I et II, mais on peut, heureusement, faire certaines simplifications.

Quand il s'agit des masses rapprochées de la station, on peut négliger la courbure de la surface terrestre. Dès lors  $\theta$  est nul, notre cône tronqué devient un cylindre à axe parallèle à la verticale de la station et l'on a

$$\begin{aligned} D_a &= \sqrt{l^2 + h^2}, & D_b &= \sqrt{l^2 + (h - z)^2} \\ D_{1a} &= \sqrt{l^2 + h^2}, & D_{1b} &= \sqrt{l^2 + (h + z)^2}, \end{aligned}$$

où  $l$  désigne la distance horizontale entre le pied de la verticale abaissée du point attiré et le pied de la verticale abaissée du point attirant. On obtient alors après des calculs faciles

$$\Delta f' = \frac{\partial (\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial (\Delta I)}{\partial R} = - \delta_c d\sigma \left[ \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h - z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h + z)^2}} - \frac{2}{\sqrt{l^2 + h^2}} \right] \quad \text{(III)}$$

où  $d\sigma$  désigne un élément de surface.

Pour la commodité du calcul, il faut transformer un peu cette expression, en introduisant la gravité moyenne dans la surface du géoïde  $\gamma_m$  à l'aide de la formule approchée

$$\gamma_m = \frac{4}{3} \pi \delta_m \cdot a, \quad \text{(IV)}$$

où  $\delta_m$  désigne la densité moyenne de la Terre. On aura maintenant au lieu de III la formule:

$$\begin{aligned} \text{(III bis)} \quad \Delta f' &= \frac{\partial (\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial (\Delta I)}{\partial R} = \\ &= - \frac{3}{4} \cdot \frac{\gamma_m}{\pi} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} d\sigma \left[ \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h - z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h + z)^2}} - \frac{2}{\sqrt{l^2 + h^2}} \right]. \end{aligned}$$

Si, au contraire, le cône tronqué élémentaire attirant est loin du point attiré  $M$ , on ne peut plus négliger la courbure, et il est



commode de développer l'expression de  $\Delta f'$  en série suivant les puissances décroissantes de

$$2R \sin \frac{1}{2} \theta,$$

et de remplacer  $R$  par  $a + h$  et  $b$  par  $a + z$ . Un examen attentif montre que ce développement ne contient que des termes de degrés impairs et qu'il débute par le terme de degré  $-3$ . Un calcul exact qu'il serait difficile de reproduire ici, montre que le premier terme du développement est:

$$+ \delta_c d\sigma \cdot \frac{z^2}{(2R \sin \frac{1}{2} \theta)^3},$$

quant au terme de degré  $-5$  et les termes suivants, ils sont si petits qu'on peut les négliger entièrement. Donc, pour les masses suffisamment éloignées du point attiré aura-t-on, en remplaçant encore  $R$  par  $a$ , ce qui est évidemment permis,

$$\Delta f' = \delta_c d\sigma \cdot \frac{z^2}{(2a \sin \frac{1}{2} \theta)^3}$$

Transformons encore cette formule de la même manière que la formule III et nous pourrions écrire

$$\Delta f' = \frac{3}{4} \frac{\gamma_m}{\pi} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{d\sigma}{a} \cdot \frac{z^2}{(2a \sin \frac{1}{2} \theta)^3}$$

En examinant la formule V, resp. V bis, on remarque aussitôt qu'elle ne peut contribuer que des éléments positifs à la correction totale de la gravité. Aussi, indépendamment des limitations imposées par les conditions de la convergence, cette formule ne peut être employée qu'à partir d'une certaine distance, qu'il est aisé de déterminer.

Soit, comme précédemment,  $M$  le point attiré,  $A$  le point attirant considéré, soit  $A'$  le point intérieur qu'on substitue à  $A$ . On peut supposer leurs masses égales, puisque dans les conditions terrestres le facteur  $\frac{a}{r}$  est toujours très proche de l'unité. Désignons donc la

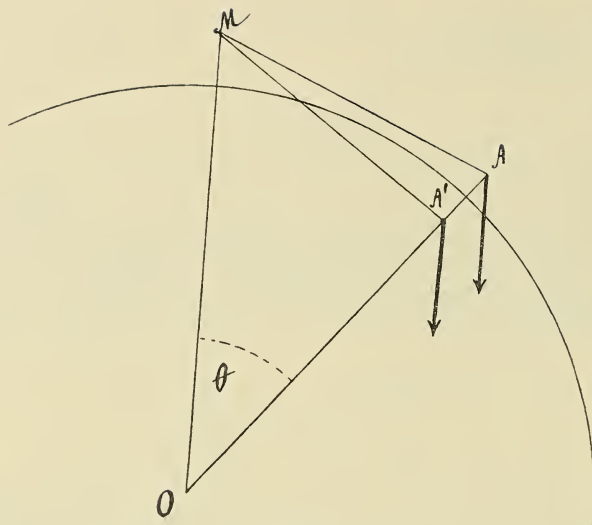


Fig. 2.

masse commune des points  $A$  et  $A'$  par  $m$ . Le point  $M$  est attiré par  $A$  dans la direction  $MA$  avec une force

$$\frac{m}{(MA)^2}$$

et par le point  $A'$  dans la direction  $MA'$  avec une force

$$\frac{m}{(MA')^2}$$

Mais c'est seulement la composante parallèle à  $MO$  qui entre dans la correction  $\Delta f'$ . On retranche donc de la gravité mesurée en  $M$  la composante relative au point  $A'$  dont la valeur est

$$\frac{m}{(MA)^2} \cos(OMA)$$

et l'on ajoute la composante relative au point  $A'$  dont la valeur est

$$\frac{m}{(MA')^2} \cos(OMA') .$$

Comme l'angle  $OMA'$  est toujours aigu, la quantité que l'on devra ajouter sera toujours positive. Dans la plupart des cas, l'angle  $OMA$  est aussi aigu, c'est seulement pour les points  $A$  très rapprochés de  $M$  et situés à une altitude  $z > h$  qu'il pourra devenir

obtus. Mais ce cas ne nous intéresse pas, puisque la formule V n'est applicable qu'aux points assez distants. Ainsi nous pourrions supposer que les deux composantes, celle relative au point  $A$  et celle relative au point  $A'$ , sont positives. Il s'agit de savoir dans quelles circonstances leur différence

$$m \left[ \frac{\cos (OMA')}{(MA')^2} - \frac{\cos (OMA)}{(MA)^2} \right]$$

sera-t-elle positive. Quant aux numérateurs, on voit tout de suite que l'angle  $OMA'$  étant toujours moindre que l'angle  $OMA$ ,  $\cos (OMA')$  sera toujours plus grand que  $\cos (OMA)$ , quant aux dénominateurs, on voit que pour les points éloignés  $MA'$  est inférieur à  $MA$ . Ainsi pour les points éloignés la correction est bien positive; elle pourrait cesser d'être positive pour  $MA' = MA$ .

Je rappelle que

$$\begin{aligned} MO = R &= a + h \\ AO = b &= a + z \\ A'O &= \frac{a^2}{b} = \frac{a^2}{a + z} = a - z + \dots \end{aligned}$$

On peut donc écrire:

$$\begin{aligned} (MA')^2 &= (a + h)^2 - 2(a + h)(a - z) \cos \theta + (a - z)^2 + \dots \\ (MA)^2 &= (a + h)^2 - 2(a + h)(a + z) \cos \theta + (a + z)^2 \end{aligned}$$

et  $MA'$  devient égal à  $MA$  pour

$$(VI) \quad \cos \theta = \frac{a}{a + h}$$

Posons par exemple

$$h = 1 \text{ km.}$$

Comme

$$a = 6355,1 \text{ km.,}$$

il vient

$$\cos \theta = \frac{6355,1}{6356,1}.$$

L'angle  $\theta$ , dont le *cosinus* a la valeur ci-dessus, est un peu plus grand que  $1^\circ$ . Ainsi, pour une station dont l'altitude au-dessus du



niveau de la mer ne dépasse pas 1 km. on pourra se servir des formules V ou V bis, au moins à partir d'un degré de distance (111,2 km.). Il n'y a aucun doute, qu'à cette distance le développement de

$$\frac{\partial (\Delta E)}{\partial R} - \frac{\partial (\Delta I)}{\partial R}$$

en série suivant les puissances croissantes de

$$\frac{z}{2a \sin \frac{1}{2} \theta},$$

sera déjà très convergent et qu'on pourra arrêter la série au premier terme, c'est-à-dire au terme

$$\frac{z^2}{(2a \sin \frac{1}{2} \theta)^3}.$$

### 3. La correction $f'$ .

Les intégrations, que nous avons exécutées, ne concernaient que l'élément  $dr$ , il faut encore exécuter les intégrations relatives à l'élément de surface  $d\sigma$ . Considérons en premier lieu la formule III bis. En désignant l'azimut par  $\alpha$ , nous pourrions écrire

$$d\sigma = l \cdot dl \cdot d\alpha.$$

Supposons pour un instant que  $\delta_c$  et  $z$  restent à peu près constants dans un espace de dimensions finies, par exemple entre  $l=l_1$  et  $l=l_2$  d'un côté et  $\alpha=\alpha_1$  et  $\alpha=\alpha_2$  de l'autre. Il vient alors

$$\begin{aligned} \text{(VII)} \quad f' &= -\frac{3}{4} \frac{\gamma_m}{\pi} \frac{\delta_c}{\delta_m} \frac{1}{a} \int_{l_1}^{l_2} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \left[ \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h-z)^2}} + \frac{1}{\sqrt{l^2 + (h+z)^2}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{\sqrt{l^2 + h^2}} \right] l \, dl \, d\alpha \\ &= -\frac{3}{4} \frac{\gamma_m}{\pi} \frac{\delta_c}{\delta_m} \frac{1}{a} (\alpha_2 - \alpha_1) \left[ \sqrt{l^2 + (h-z)^2} + \sqrt{l^2 + (h+z)^2} - \right. \\ &\quad \left. - 2\sqrt{l^2 + h^2} \right]_{l_1}^{l_2} \end{aligned}$$

Passons maintenant à la formule V bis. Ici  $d\sigma$  s'écrit

$$d\sigma = a \cdot \sin \theta \, da \cdot a \, d\theta = 2a^2 \sin \frac{1}{2} \theta \cos \frac{1}{2} \theta \cdot d\theta \cdot da .$$

En faisant la même hypothèse que dans le cas précédent nous pourrions exécuter l'intégration. Il viendra

$$(VIII) \quad f'' = -\frac{3}{\pi} \gamma_m \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{8a^2} \cdot (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \left( \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} \right)$$

Les formules VII et VIII sont précisément celles, dont on se servira dans les calculs numériques. Il s'entend de soi-même que sitôt que le terrain est tant soit peu accidenté ou la structure géologique plus variée les formules VII et VIII ne sont à la rigueur applicables qu'à des aires très petites. Heureusement la correction qu'il s'agit de calculer ne porte que sur les dernières (tout au plus sur trois) figures d'un nombre qui en a six et l'on peut se permettre quelque inexactitude, surtout quand il s'agit de calculer la part de la correction due aux masses plus éloignées.

Une question se pose encore. Il semble qu'on ne peut éviter une certaine discontinuité en passant de la formule VII, valable pour les proches distances et où la courbure de la surface terrestre est négligée, à la formule VIII, relative aux masses lointaines et où la courbure est prise en égard. Il n'en est rien pourtant. Toutes les fois qu'il sera déjà permis de se servir de la formule VIII, il sera aussi permis de remplacer la formule VII par le premier terme de son développement en série, soit par

$$(VII) \text{ bis} \quad -\frac{3}{4} \frac{\gamma_m}{\pi} \frac{\delta_c}{\delta_m} (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{z^2}{a} \cdot \left( \frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1} \right) ,$$

mais cette dernière expression peut être confondue avec la formule VIII. En effet la différence

$$l - 2a \sin \frac{1}{2} \theta = a \left[ \theta - 2 \sin \frac{1}{2} \theta \right] ,$$

étant de l'ordre de

$$\frac{a \theta^3}{24} ,$$

est négligeable pour  $\theta = 1^\circ - 3^\circ$ . Comme le passage de la formule VII à la formule VIII se fait à des distances ordinairement infé-

rieures à cette limite, la discontinuité susdite ne donnera lieu à aucune erreur sensible.

#### 4. Méthode de calcul.

Prenons la station pour laquelle on veut calculer la correction  $f'$  pour pôle. Traçons les méridiens de  $5^0$  en  $5^0$  et les parallèles de  $1^0$  à  $1^0$ . Considérons un quadrangle quelconque, par exemple celui qui est limité par les parallèles  $10^0$  et  $11^0$  et les méridiens  $0^0$  et  $5^0$ . D'après la formule VIII, la part de la correction  $f'$  relative à ce quadrangle sera

$$+ \frac{\gamma_m}{a^2} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{96} \cdot \left( \frac{1}{\sin 5^0} - \frac{1}{\sin (5^0 \cdot 5)} \right)$$

Parmi les quantités qui figurent dans cette expression il n'y a que  $\delta_c$  et  $z^2$  qui demandent quelque explication. — La détermination de  $\delta_c$  ne présente aucune difficulté spéciale. On peut supposer sans aucun risque que  $\delta_c$  est égal à la densité moyenne des roches superficielles. On sait que cette dernière varie dans des limites assez restreintes. Là où la couche comprise entre la surface des continents et le niveau de la mer est composée de terrains meubles, on ne devra pas attribuer à  $\delta_c$  une valeur supérieure à  $2.0 - 2.1$ , là où cette couche est composée de roches cristallines la valeur de  $\delta_c$  pourra augmenter jusqu'à  $2.7 - 2.8$ . Comme on peut pour  $\delta_m$  admettre la valeur  $5.5$ , cela revient à dire, que le rapport  $\delta_c$  peut varier <sup>1)</sup> entre  $0.364$  et  $0.509$ . Ce sont pourtant les valeurs contenues entre  $0.40$  et  $0.46$  qui reviennent le plus souvent. En consultant les cartes et les descriptions géologiques du pays, on peut toujours déterminer  $\delta_c$  avec une précision suffisante.

Pour  $z^2$  il faut prendre tout bonnement la moyenne des carrés des altitudes dans le quadrangle en question. Si l'on se souvient de la manière dont les formules VII et VIII ont été obtenues, on voit aussitôt que cette manière d'opérer est loin d'être exacte, mais elle est la seule suffisamment expéditive pour être possible en pratique. On peut d'ailleurs la rendre plus exacte en diminuant les intervalles entre les parallèles. On doit recourir à ce moyen quand il

<sup>1)</sup> Bien entendu, dans les espaces occupés par des lacs la valeur du rapport  $\frac{\delta_c}{\delta_m}$  tombe à  $0.182$  environ.



s'agit de calculer la part de la correction  $f''$  due à l'attraction des masses situées à proche distance de la station. Dans le voisinage immédiat de la station il faut souvent resserrer les intervalles jusqu'à des dizaines de mètres, un peu plus loin on augmente les intervalles à quelques centaines de mètres, puis à un kilomètre etc. A partir de 10 ou 15 km. de distance jusqu'à 2° il suffit ordinairement de prendre des intervalles de 10 km.

Je profite de cette occasion pour remarquer que dans les calculs cités plus loin j'employais la formule VII pour l'entourage immédiat de la station. Aussitôt que cela devenait possible, je passais au développement de VII en série, en m'arrêtant d'abord au second, ensuite au premier terme du développement. Je continuais ainsi jusqu'à 2° de distance. après quoi je me servais de la formule VIII.

Les calculs furent exécutés dans l'ordre suivant. A l'aide des réseaux tracés sur des plaques en celluloïde on évaluait d'abord dans chaque zone le pourcent de l'aire contenue entre deux cotes consécutives. C'était un travail fort long et ennuyeux. Aussi suis-je doublement reconnaissant à Mlle Henriette Pruszyńska qui l'a exécuté avec un grand soin. Ensuite je calculais  $z^2$  pour chaque zone contenue entre deux parallèles. Si les isohypses étaient très denses, disons de 10 en 10 mètres, je procédais de la manière suivante. Supposons que dans une zone donnée 50% de l'aire étaient contenus entre 100 et 110 mètres, 30% entre 110 et 120 et 20% entre 120 et 130 mètres. Je posais alors

$$z^2 = 0.5 (105)^2 + 0.3 (115)^2 + 0.2 (125)^2.$$

Avec des isohypses moins denses ce procédé devenait souvent illicite, il donnait lieu à des erreurs considérables; alors je consultais les cartes, je prenais en considération la configuration du terrain, je variaais les procédés, en un mot j'agissais suivant les circonstances. D'ailleurs, c'est seulement à proche distance de la station envisagée qu'il fallait toujours évaluer  $z^2$  avec quelque précision, à mesure qu'on s'éloignait de la station, on se permettait de recourir à des procédés plus expéditifs.

### 5. Cartes employées.

Comme je n'ai pu me procurer un globe pourvu d'isohypses, j'ai pris un globe ordinaire de 53 cm. de diamètre (*Erdglobus* von H. Kiepert chez D. Reimer Berlin 1902) et j'ai tracé

les isohypses de 200, 500, 1000, 2000 et 4000 mètres. Dans ce travail j'ai pris pour guide les cartes hypsométriques de l'Atlas de Sohr-Berghaus (C. Flemming Glogau 9-me édition, 1902) pour l'Europe et l'Afrique, la carte dite *United States Relief Map* (publiée par le U. S. Geol. Survey en 1896) pour les États-Unis de l'Amérique du Nord et la petite carte hypsométrique insérée dans le mémoire de S. G. Burrard: *On the Intensity and direction of the Force of Gravity in India* (Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. vol. 205 pp. 286—318 Londres 1905) pour l'Himalaya. Pour les autres pays je fus obligé de me tirer d'affaire à l'aide de cartes ordinaires. Le nouvel Atlas de Stieler (9-me édition) dont les cartes contiennent des nombreuses altitudes m'a surtout rendu des grands services.

Pour l'entourage immédiat des trois stations: Cracovie, S. Francisco et Dehra-Dun, je disposais de cartes suivantes:

Pour Cracovie:

1) *Carte de l'état-major autrichien*. Echelle  $\frac{1}{25000}$ . Isohypses de 10 en 10 mètres, malheureusement pas partout continues.

2) Carte hypsométrique de l'Autriche dans l'Atlas de J. Chavanne (*Physikalisch statistischer Hand-Atlas von Oesterreich-Ungarn*, Vienne 1887). Echelle  $\frac{1}{2500000}$ . Les isohypses suivent les cotes de 0, 100, 300, 500, 1000, 2000 et 3000 mètres.

Pour S. Francisco:

1) *Topographic map of the United States*. Echelle  $\frac{1}{62500}$ . Sur les feuilles représentant S. Francisco et ses environs les isohypses sont tracées de 25 en 25 pieds anglais.

2) Carte publiée par le U. S. Geol. Survey portant le titre: *United States* et la date de 1898. Echelle  $\frac{1}{2500000}$ . Les isohypses suivent les cotes de 100, 500, 1000, 1500, 2000, 3000 etc. pieds anglais.

Pour Dehra-Dun:

1) *Indian Atlas published by the authority of the Government*

of India. Quart. Sheet 48. N. E. (April 1899, additions to 1902).

Echelle  $\frac{1}{253440}$ . Sans isohypses, mais avec des nombreuses altitudes.

2) *The Nord Western Provinces and Oudh*. Echelle  $\frac{1}{1013760}$ .

Sans isohypses et sans dessein topographique, mais avec des nombreuses altitudes.

3) La petite carte hypsométrique du mémoire de S. G. Burrard mentionnée ci-dessus.

Comme on le voit, je n'ai pu me procurer de carte hypsométrique des environs de Dehra-Dun et je fus obligé de tracer les isohypses moi-même. Faute de dates suffisantes, je ne suis pas certain d'avoir trop bien réussi à cette besogne.

## 6. Constantes.

J'ai posé

$$\gamma_m = 979,714 \frac{cm}{sec^2}, \quad a = 6355,1 \text{ km.}$$

Si maintenant dans la formule VIII on pose

$$\alpha_2 - \alpha_1 = 2\pi,$$

il vient

$$f' = -\frac{3}{4} \gamma_m \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{a^2} \left( \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} \right).$$

Mais pour la commodité du calcul j'ai divisé chaque zone en 72 secteurs de façon que la correction pour un secteur est devenue

$$f'_s = \frac{\gamma_m}{96} \cdot \frac{\delta_c}{\delta_m} \cdot \frac{z^2}{a^2} \left( \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} \right).$$

Pour éviter les fractions décimales trop petites j'ai pris pour unité d'accélération un millième de centimètre par sec.<sup>2</sup> [c'est-à-dire 10  $\mu$  par sec.<sup>2</sup>], ce qui revient à poser

$$\gamma_m = 979714.$$



Avec ces unités

$$\log \left( \frac{\gamma_m}{96 a^2} \right) = 6.40258 - 10,$$

et les logarithmes de

$$\frac{\gamma_m}{96 a^2} \left( \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} \right)$$

sont:

|      |                  |                  |         |      |
|------|------------------|------------------|---------|------|
| pour | $\theta_1 = 2^0$ | $\theta_2 = 3^0$ | 7.68354 | — 10 |
| "    | " = 3            | " = 4            | 7.38249 | " "  |
| "    | " = 4            | " = 5            | 7.26058 | " "  |
| "    | " = 5            | " = 6            | 6.98453 | " "  |
| "    | " = 6            | " = 7            | 6.83827 | " "  |
| "    | " = 7            | " = 8            | 6.71306 | " "  |
| "    | " = 8            | " = 9            | 6.60398 | " "  |
| "    | " = 9            | " = 10           | 6.50707 | " "  |
| "    | " = 10           | " = 11           | 6.41961 | " "  |
| "    | " = 11           | " = 12           | 6.34060 | " "  |
| "    | " = 12           | " = 13           | 6.26768 | " "  |
| "    | " = 13           | " = 14           | 6.20054 | " "  |
| "    | " = 14           | " = 15           | 6.13898 | " "  |
| "    | " = 15           | " = 16           | 6.08019 | " "  |
| "    | " = 16           | " = 17           | 6.02583 | " "  |
| "    | " = 17           | " = 18           | 5.97429 | " "  |
| "    | " = 18           | " = 19           | 5.92502 | " "  |
| "    | " = 19           | " = 20           | 5.87970 | " "  |
| "    | " = 20           | " = 21           | 5.83715 | " "  |
| "    | " = 21           | " = 22           | 5.79352 | " "  |
| "    | " = 22           | " = 23           | 5.75476 | " "  |
| "    | " = 23           | " = 24           | 5.71645 | " "  |
| "    | " = 24           | " = 25           | 5.68133 | " "  |
| "    | " = 25           | " = 26           | 5.64562 | " "  |
| "    | " = 26           | " = 27           | 5.60941 | " "  |
| "    | " = 27           | " = 28           | 5.58156 | " "  |
| "    | " = 28           | " = 29           | 5.54559 | " "  |
| "    | " = 29           | " = 30           | 5.51652 | " "  |

A des distances supérieures à  $30^0$  la correction  $f''$  devient tout à fait insignifiante. Il est presque superflu de dire que le tableau ci-dessus se rapporte seulement à la formule VIII, l'emploi des formules VII et VII bis n'exigeant aucun tableau auxiliaire.

### 7. Exemple de calcul.

A titre d'exemple je donne le résumé du calcul de  $f''$  pour la zone comprise entre  $\theta = 2^0$  et  $\theta = 3^0$  à Cracovie. Dans cette zone, sur 72 secteurs,

|      |      |         |       |     |    |     |     |            |
|------|------|---------|-------|-----|----|-----|-----|------------|
| 35.3 | sont | compris | entre | 0   | et | 0.2 | km. | d'altitude |
| 18.5 | "    | "       | "     | 0.2 | "  | 0.5 | "   | "          |
| 14.8 | "    | "       | "     | 0.5 | "  | 1.0 | "   | "          |
| 3.4  | "    | "       | "     | 1.0 | "  | 2.0 | "   | "          |

Considérons le terrain ayant 0 à 0.2 km. d'altitude. L'examen des cartes montre qu'en réalité le terrain ne descend nulle part au-dessous de 0.1 km. d'altitude. Après quelques calculs, qu'il serait trop long de reproduire ici, j'ai trouvé:

$$\bar{z}^2 = 0.024.$$

Comme les terrains respectifs sont pour la plupart meubles, j'ai assigné à  $\frac{\delta_c}{\delta_m}$  la valeur 0.4. Donc

$$\frac{\delta_c}{\delta_m} \bar{z}^2 = 0.024 \times 0.4 = 0.0096.$$

ceci multiplié par 35.3 donne 0.3389 ou bien appr. 0.34

de même les terrains ayant 0.2 à 0.5 km. d'altitude donnent 1.10

" " " " " 0.5 " 1.0 " " " 4.00

" " " " " 1.0 " 2.0 " " " 2.22

donc ensemble 7.66

Maintenant  $\log (7.66) = 0.8842$

$$\log \frac{\gamma_m}{96 a^2} \left( \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_1} - \frac{1}{\sin \frac{1}{2} \theta_2} \right) = 7.6835 - 10$$

done le log du produit = 8.5677 - 10

et le produit lui même = 0.03696 ou appr. 0.037.

Ainsi la part de  $f''$  due à l'attraction du terrain compris entre  $\theta = 2^\circ$  et  $\theta = 3^\circ$  sera 0.037, celle de la zone suivante comprise entre  $\theta = 3^\circ$  et  $\theta = 4^\circ$  sera 0.047. C'est la zone qui embrasse les Alpes. L'influence des zones suivantes décroît très vite; toute la part de la correction  $f''$  due à l'attraction du terrain situé entre  $2^\circ$  et  $30^\circ$  de distance ne dépasse pas 0.234 et, si l'on ajoute encore la contribution des terrains situés entre  $30^\circ$  et  $180^\circ$ , on arrive à peine à + 0.26.

#### 8. Correction $f''$ . Résultats numériques.

L'exemple précédent suffit pour donner l'idée des calculs qui interviennent dans ce genre des problèmes et il serait superflu de les reproduire ici en entier. Voici les résultats:

| Correction $f''$                                  | à Cracovie | à S. Francisco | à Dehra-Dun |
|---------------------------------------------------|------------|----------------|-------------|
| Part due aux masses entre 0 et 10 km. de distance | + 0.92     | — 0.15         | — 6.36      |
| Part due aux masses entre 10 et 220 km.           | + 1.36     | + 0.14         | + 24.34     |
| Part due aux masses au delà de 220 km.            | + 0.26     | + 0.63         | + 4.27      |
| Correction totale                                 | + 2.54     | + 0.62         | + 22.25     |

Nous voyons, que la part due à l'influence des masses situées entre 0 et 10 km. de distance est positive à Cracovie, négative à S. Francisco et à Dehra-Dun. Voici la cause de ce désaccord. Les masses situées au-dessous de la station même donnent partout une contribution négative à  $f''$ , mais au delà d'une certaine limite, d'autant plus éloignée que l'altitude de la station est plus considérable, les masses donnent des contributions positives, plus ou moins grandes, selon l'altitude du terrain. Si donc nous arrêtons la sommation à une certaine distance, deux cas peuvent se présenter: ou bien les influences positives suffisent déjà pour compenser les influences négatives et la somme est positive, ou bien elles ne suffisent pas et la somme est négative. A Cracovie, c'est le premier cas qui a lieu: l'altitude de la station étant assez petite, la limite entre les masses donnant des contributions négatives et celles donnant des contributions positives se trouve à peu de distance, et quand on arrête la sommation à 10 km. de la station, l'influence des masses



à contributions positives suffit non seulement pour balancer l'influence négative des masses sous-jacentes à la station, mais pour donner encore un surplus positif. Ce dernier effet tient en partie à ce qu'à 3 ou 4 km. de la station il y a des collines qui la dominent, leur altitude dépasse celle de la station d'environ 100 mètres.

Comme la station de S. Francisco n'a que 114 mètres d'altitude, la limite entre les masses à influence négative et celles à influence positive est encore plus rapprochée de la station qu'à Cracovie, mais comme la colline, au sommet de laquelle on a mesuré la gravité, est entourée en partie de la mer et en partie des terrains bas, les contributions positives sont relativement petites, ce qui fait qu'en arrêtant la sommation à 10 km. de distance on n'arrive pas encore à annuler l'influence négative des masses sous-jacentes à la station.

C'est tout le contraire qui a lieu à Dehra-Dun. La station est au pied des montagnes. Au N et au NE à 8 km. de distance le terrain s'élève jusqu'à 600 mètres au-dessus de la station, néanmoins comme la station est assez élevée (683 m.), la limite entre les masses à influence négative et celles à influence positive se trouve plus loin qu'à S. Francisco et à Cracovie. Aussi faut-il pousser la sommation plus loin que jusqu'à 10 km. pour annuler les contributions négatives.

Si l'on pousse la sommation au delà de 10 km., les contributions positives s'accumulent et rendent la correction positive tant à S. Francisco qu'à Dehra-Dun, de façon que la correction finale est positive à toutes les trois stations considérées ici. C'est seulement à une station située au sommet d'une grande montagne ou sur un plateau dominant tout le pays d'alentour qu'on pourrait obtenir une correction franchement négative.

#### 9. Gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun.

Maintenant nous pouvons dresser le tableau suivant:

| Station                                   | Latitude N | Longitude E<br>de Greenwich | Altitude<br>en mètres | Gravité<br>observée |
|-------------------------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------|
| Cracovie, observatoire .                  | 50° 3'·9   | 19° 57'·6                   | 206                   | 981070              |
| S. Francisco, Lafayette<br>Park . . . . . | 37° 47'·5  | — 112° 25'·7                | 114                   | 979951              |
| Dehra-Dun, observatoire                   | 30° 19'·5  | 78° 3'·3                    | 683                   | 979065              |

| Station                                   | Gravité<br>réduite au<br>niveau de<br>la mer | Correction<br>$f''$ | Gravité<br>dans la<br>surface du<br>géοίde | Gravité<br>théorique<br>d'après M<br>Helmert | Différence<br>entre la<br>gravité<br>dans le<br>géοίde et<br>la gravité<br>théorique |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Cracovie, observatoire .                  | 981133                                       | + 3                 | 981136                                     | 981053                                       | + 83                                                                                 |
| S. Francisco, Lafayette<br>Park . . . . . | 979886                                       | + 1                 | 979987                                     | 979949                                       | + 38                                                                                 |
| Dehra-Dun, observatoire                   | 979268                                       | + 22                | 979290                                     | 979324                                       | — 34                                                                                 |

Au sujet de ce tableau je dois faire les remarques suivantes. M. Helmert <sup>1)</sup> donne 981069, comme valeur de la gravité observée à Cracovie. C'est le nombre trouvé par M. Birkenmajer. Ayant trouvé en 1902 et 1903 le nombre 981071, je prends ici la moyenne des mesures de Birkenmajer et des miennes. La valeur de la gravité à S. Francisco est celle trouvée par Preston et C. B. Hill. Je l'ai empruntée à l'ouvrage déjà cité de M. Helmert, notamment au Tableau XVII p. 353. Pour Dehra-Dun j'ai pris la gravité trouvée par Lennox Connyngham en 1904 <sup>2)</sup>. La valeur de Basevi et Heaviside (978962) est maintenant questionnée.

La réduction au niveau de la mer est partout empruntée à M. Helmert. Les différences de la dernière colonne de ce tableau correspondent aux différences:  $g_0'' - \gamma_0$  de M. Helmert (ouvr. cit.). Celui-ci donne:

$$\begin{array}{ll}
 \text{pour Cracovie} & g_0'' - \gamma^0 = + 61 \\
 \text{„ S. Francisco} & = + 26 \\
 \text{„ Dehra-Dun} & = - 224
 \end{array}$$

Parmi ces différences la première devient + 62, si l'on adopte pour la gravité observée à Cracovie le nombre 981070 au lieu du nombre 981069, adopté par M. Helmert. Mais c'est une modification tout à fait insensible, bien plus importante est la modification

<sup>1)</sup> Bericht über die relativen Schweremessungen. C. R. des séances de la XIII conf. gén. de l'Association géodésique internationale. Berlin 1901. Tableau IV. pag. 190.

<sup>2)</sup> S. G. Burrard. On the intensity... Phil. Trans. R. S. London Ser. A. tome 205, p. 295.

que doit subir la différence  $g_0'' - \gamma_0$  relative à Dehra-Dun. Ayant dressé son tableau avant les mesures exécutées par Lennox Connyngham, M. Helmert a adopté la valeur de la gravité trouvée par Basevi, c'est-à-dire 978962. La valeur trouvée par Connyngham (979065) est plus grande de 103 unités; si on l'introduit au lieu de l'autre, on réduit l'anomalie de la pesanteur de  $-224$  à  $-121$ . Maintenant nous pouvons comparer les anomalies de la pesanteur trouvées ici avec les anomalies de M. Helmert corrigées:

|              | Anomalies de M. Helmert<br>corrigées. | Anomalies<br>calculées ici. |
|--------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Cracovie     | + 62                                  | + 83                        |
| S. Francisco | + 26                                  | + 38                        |
| Dehra-Dun    | — 121                                 | — 34                        |

Ainsi la gravité, qu'on obtient à l'aide de la méthode proposée ici est partout plus grande que celle de M. Helmert. On devine facilement pourquoi. C'est que M. Helmert a partout soustrait l'attraction des masses extérieures au géoïde. il a soustrait 18 unités à Cracovie, 11 à S. Francisco, 72 à Dehra-Dun. Ici on a aussi soustrait l'attraction des masses extérieures (calculée d'ailleurs un peu différemment que chez M. Helmert), mais en même temps on a ajouté l'attraction des masses intérieures substituées aux premières, et comme à quelque distance de chacune des stations considérées il y a des montagnes qui la dominent, la correction  $f''$  est partout positive. A Dehra-Dun, où les montagnes sont proches et grandes, la correction atteint + 22 unités, à Cracovie et à S. Francisco, où les montagnes sont plus éloignées et moins élevées, elle est moins importante, mais aussi positive, tandis que chez M. Helmert la correction correspondante est négative à toutes les trois stations.

Disons encore que la méthode exposée ici a la propriété de donner des corrections assez petites. Dans les plaines, dans un pays peu accidenté, les corrections  $f'$  sont insignifiantes; elles atteignent des valeurs plus importantes seulement aux sommets des grandes montagnes où elles sont négatives et dans des vallées profondes où elles sont positives. De cette manière la gravité dans la surface du géoïde est en général peu différente de la gravité réduite simplement au niveau de la mer.

Rappelons enfin qu'en principe cette méthode ne donne pas lieu à une déformation du géoïde. Si en pratique une déformation in-



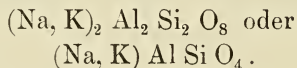
signifiante aura lieu, ce sera la faute en partie aux procédés simplifiés du calcul, en partie aux erreurs inévitables dans l'évaluation de l'attraction des masses à forme irrégulière.

---

52. M. J. MOROZEWICZ m. c. **O składzie chemicznym nefelinu.** (*Über die chemische Zusammensetzung des Nephelins*). (*Sur la composition chimique de la néphéline*).

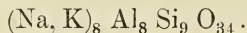
Die Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Nephelins <sup>1)</sup> haben sich mit der Zeit folgenderweise entwickelt.

Abgesehen von den ersten, weniger präzisen und sozusagen nur einleitenden chemischen Analysen von Vauquelin, Arfvedson, Klaproth und anderen, beginnen wir die Übersicht erst mit der Arbeit von L. und C. G. Gmelin (Schweig. Journ. 1829, B. 6. Seite 82), welche insofern die chemische Natur dieses Minerals ermittelt haben, daß sie für dasselbe eine Formel aufstellen konnten, die nach bestehender Symbolik folgende Gestalt hat:



Diese Formel wurde später von manchen als Alumosilikat von Natrium und Kalium, von anderen dagegen — als Orthosilikat von Aluminium und den beiden Alkalimetallen aufgefaßt.

Im J. 1839 veröffentlichte Th. Scheerer, ein hervorragender Analytiker seiner Zeit, in Poggendorff's Annalen (B. 46, S. 291) eine Abhandlung, in welcher er auf Grund seiner eigenen drei Analysen ausführt, daß Eläolith von Brevig um 3%, mehr Siliciumdioxyd enthält, als die Gmelin'sche Formel verlangt. Angesichts dessen schlägt Scheerer eine andere Formel für Nephelin vor, die zwar mehr kompliziert, aber genauer ist, da sie den höheren Gehalt an Siliciumdioxyd berücksichtigt:



Das Verhältnis des Natriums zu dem dasselbe „ersetzenden“ Kalium gibt Scheerer als gleich 4 an.

<sup>1)</sup> Unter diesem Namen verstehen wir auch eine andere Varietät dieses Minerals — Eläolith

Den Behauptungen von Scheerer trat bald C. Bromeis entgegen (ebda., B. 48, S. 577). Auf Veranlassung Heinrich Rose's und in dessen Laboratorium hat er zwei Analysen von sehr reinem und frischem Eläolith vom Ural (Mias) ausgeführt. Die Resultate waren in bezug auf Siliciumdioxyd (Mittel 42·4%) um 2% niedriger als die Scheerer'schen (Mittel 44·4%), stimmten also besser mit der Gmelin'schen Formel, der auch Bromeis den Vorzug zuerkennt.

Scheerer widerlegte die Arbeit von Bromeis in einer gründlichen Abhandlung „über Eläolith und Nephelin“ (Pogg. Ann., 1840, B. 44, S. 359), die auch zum Teil im Laboratorium H. Rose's unter Mitarbeit von Francis ausgeführt wurde. Die genannte Arbeit ist eine grundlegende Abhandlung über diesen Gegenstand und kann auch noch heute mit wirklichem Nutzen gelesen werden. Der Verfasser gibt darin die Ergebnisse von 10 neuen Analysen des Eläoliths von Fredriksvärn in Norwegen, von Mias im Ural, des Nephelins vom Vesuv (Monte Somma) und von Katzenbuckel (im Odenwald) an, er vergleicht sie mit den älteren Analysen, sowohl mit seinen eigenen als auch mit denen seiner Vorgänger und kommt wieder zu der Überzeugung, daß die von ihm ermittelte Nephelin-Formel als richtig anzuerkennen sei. Abgesehen von den kleinen und veränderlichen Mengen von Wasser (0·2%—2·0%) und noch kleineren von Chlor und Schwefelsäureanhydrid (0·0%—0·2%), erhält Scheerer folgende Gewichtsverhältnisse des Nephelins (nach den heute bestehenden Verbindungsgewichten):

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Siliciumdioxyd . . . . . | 44·32 |
| Tonerde . . . . .        | 33·33 |
| Natriumoxyd . . . . .    | 16·20 |
| Kaliumoxyd . . . . .     | 6·15  |

Also gemäß der Formel  $(\text{Na}, \text{K})_8 \text{Al}_8 \text{Si}_9 \text{O}_{34}$ , in welcher  $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 1:4$ . Aber die Analysen Scheerers weisen im Verhältnis  $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  ein erhebliches Plus für Natrium auf, wahrscheinlich deshalb, weil kleine Mengen von Kalzium in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Sonst stimmt die Formel von Scheerer mit seinen eigenen analytischen Resultaten nicht übel, weicht jedoch von den Bromeis'schen Analysen beträchtlich ab.

Scheerers analytische Studien haben schließlich das Verhältnis der Alkalien zur Tonerde, welches gleich 1 ist, festgestellt und sie haben bewiesen, daß das Verhältnis des Siliciumdioxys zur Ton-

erde größer ist als 2, d. h. größer, als es die Gmelin'sche Formel erfordert. Scheerer glaubte, daß dieses Verhältnis konstant und gleich 2·25 sei. Im folgenden werden wir sehen, daß diese Ansicht des norwegischen Forschers nicht richtig war.

Erst nach einigen Jahrzehnten berührte wieder Rammelsberg die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des Nephelins, indem er sie mit der Frage nach der chemischen Konstitution dieser Verbindung verknüpfte (Handbuch, 1875, S. 448). Von der Betrachtung ausgehend, daß manche Pseudomorphosen des Leucits ein Gemenge von Sanidin und Nephelin seien, schloß Rammelsberg auf Anwesenheit der Leucitsubstanz im Nephelin, d. h. des Kaliumaluminiummetasilikats ( $\text{K Al Si}_2 \text{O}_6$ ) in Verbindung mit überwiegendem Natriumaluminiumorthosilikat ( $\text{Na Al Si O}_4$ ). Das exakte Verhältnis dieser beiden Substanzen konnte Rammelsberg nicht feststellen, jedoch hielt er die folgende Formel für die wahrscheinlichste:



Diese fordert in Prozenten:

44·98 Siliciumdioxyd

33·29 Tonerde

17·34 Natriumoxyd

4·39 Kaliumoxyd.

(Ebda., Supplem. 1886, S. 229). Aber schon selbst der Verfasser dieser Formel bemerkte, daß auf Grund der Analysen das Verhältnis 1 : 5 besser als 1 : 6 für K : Na stimmt, und wir fügen hinzu, daß auch in bezug auf den Gehalt von Siliciumdioxyd die Ansprüche der Formel viel höher sind, als die durch die Mehrzahl der damaligen Analysen wahrscheinlich gemachten Zahlen.

Im J. 1878 veröffentlichte H. Rauff einige neue Nephelin-Analysen, welche er an schönen und frischen Kristallen vom Vesuv ausgeführt hatte (Zeitschr. f. Krist., B. 2, S. 345). Diese Arbeit bezeichnet keinen großen Fortschritt. Rauff nimmt hier das Verhältnis des Siliciumdioxyds zur Tonerde als gleich 2·25 an, und das führt zu der uns schon bekannten Scheerer'schen Formel:

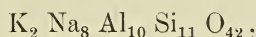


Was die Konstitution des Nephelins betrifft, schließt sich Rauff der Rammelsbergschen Hypothese an, jedoch mit dem Unterschied, daß

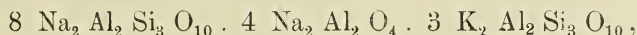


er nicht das ganze Kalium in der Form eines Leucit-Metasilikates bindet, sondern einen Teil davon dem Orthosilikate einverleibt, so daß sich bei ihm das Verhältnis der Salze „meta“ zu „ortho“ wie 1:7 und K:Na wie 1:5 gestaltet. Rauff will auf diese Weise eine größere Übereinstimmung im Siliciumdioxyd zwischen der Formel und den Ergebnissen der Analysen erreichen.

Einen ganz anderen Standpunkt in der Frage nach der chemischen Zusammensetzung und Konstitution des Nephelins vertritt Stanislaus J. Thugutt (N. Jahrb., B.—B. IX, 1904, S. 582). Die empirische Formel des Nephelins hat nach der Annahme von Thugutt folgende Gestalt:



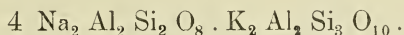
und die Konstitutionsformel besteht aus drei Radikalen: aus wasserfreiem „Natrolith“, Natriumaluminat, und wasserfreiem „Kaliumnatrolith“.



oder durch Verbindung der zwei ersten Radikale zu einem:



oder empirisch:



Diese Formel erfordert:

43·77% Siliciumdioxyd  
 33·66% Tonerde  
 16·36% Natriumoxyd  
 6·21% Kaliumoxyd.

Seine Ansicht begründet Thugutt durch eine von ihm entdeckte, vollwichtige chemische Reaktion des Nephelins, welcher sich bei Behandlung mit 2%iger Kaliumkarbonatlösung bei zirka 200° C in „Kalinatrolith“ ( $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ ) und Natriumaluminat spaltet. Eine solche Zersetzung des Nephelins in Natrolith und Diaspor oder Hydrargillit ist schon wiederholt in der Natur konstatiert worden.

Durch Vergleichung mit der Auffassung von Rammelsberg sehen wir, daß Thugutt das Kalium nicht in Form des Leucits

sondern in Form des „Kaliumnatroliths“ bindet, wodurch eine größere Übereinstimmung seiner Formel mit der Mehrzahl der Analysen, insbesondere in bezug auf Siliciumdioxid besser erreicht wird. Außerdem sieht Thugutt im Radikal  $K_2 Al_2 Si_3 O_{10}$  nicht ein Kaliumaluminiummetasilikat, sondern ein Kaliumsalz einer beständigen Alumokieselsäure  $H_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ . Beide Radikale, das Natrolith-Radikal ( $K_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ ) und das Sodalith-Radikal ( $Na_2 Al_2 Si_2 O_8$ ), bilden also eine Doppelverbindung im Verhältnis 1 : 4. Dieses Verhältnis wurde auch in bezug auf Kalium und Natrium durch Scheerer angenommen, aber man muß bemerken, daß es nur einem kleinen Teil der bekannten Nephelin-Analysen entspricht.

Die oben zusammengefaßten Ansichten über die chemische Zusammensetzung der Nepheline gipfeln alle in der Tendenz, eine konkrete Formel festzustellen, welche alle Analysen überhaupt umfassen und allen geologischen Fundstätten dieses Minerals entsprechen könnte. Doch eine genauere Einsicht in das Analysen-Material und der Vergleich mit den vorgeschlagenen Formeln zeigen eine oft auffallende Diskordanz der unmittelbar durch die Analyse gegebenen von den nach der Formel berechneten Zahlen. Zwar ist in ziemlich seltenen Fällen die Übereinstimmung der Zahlen befriedigend, aber sie trifft nur für eine oder nur wenige Fundstätten zu. In anderen Fällen wieder weichen Analysen, welche an einem aus demselben Orte stammenden Material und von geschickten Analytikern ausgeführt wurden, so sehr voneinander ab, daß diese Diskordanz durch analytische Fehler gar nicht erklärbar ist. (Vergleiche z. B. die Analysen des Eläoliths von Mias, welche Bromeis und Scheerer im Laboratorium von H. Rose ausgeführt haben). Die Differenzen betreffen dabei nicht nur das schwankende Verhältnis der Alkalimetalle, sondern auch das Verhältnis von Tonerde zu Siliciumdioxid.

Daraus scheint sich zu ergeben, daß die chemische Zusammensetzung des Nephelins insofern schwankt, daß es unmöglich ist, für dieselbe eine konkrete Formel zu finden.

Aus dem Grunde konnte bisher keine von den vorgeschlagenen Formeln allgemeine Anerkennung finden. In der mineralogischen Literatur hat sich die Formel von Scheerer und Rauff ziemlich allgemein eingebürgert, manchmal aber in einer originellen, obzwar experimentell wenig begründeten Strukturauffassung von F. H. Clarke (Am. Journ. Sc. 1886, B. 31, S. 269); dagegen gebrauchen die Petrographen, sowohl die der alten als auch die der neuen Welt, lieber die alte

Formel von den Gebr. Gmelin und von Bromeis, indem sie dieselbe in „abgekürzter“ Form  $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$  oder  $\text{Na Al Si O}_4$  schreiben, d. h. vom Kalium ganz absehen und den stetigen Überschuß an Siliciumdioxyd nicht in Betracht ziehen.

Was ist die Ursache dieser Verschiedenheit der Ansichten, Beobachtungen und experimentellen Resultate? Steckt sie vielleicht in der chemischen Natur der uns interessierenden Verbindung selbst, oder vielleicht in der Ungenauigkeit der analytischen Technik, oder in beiden zugleich? So wie die Sache steht, unterliegt es keinem Zweifel, daß trotz aller Bestrebungen hervorragender Analytiker bis heute zwei grundlegende Fragen nicht entschieden sind:

1) das Verhältnis des Kaliums zum Natrium, seine Unbeständigkeit, die Grenzen dieser Unbeständigkeit und ihr Charakter: isomorph oder stöchiometrisch?

2) das Verhältnis der Tonerde zum Siliciumdioxyd für sich selbst und im Zusammenhang mit den schwankenden Mengen von Kalium und Natrium.

Die Entscheidung oder wenigstens die Aufklärung dieser Fragen scheint mir nicht nur aus rein chemischen Gründen erwünscht zu sein, sondern auch in bezug auf Nephelin als den Bestandteil einer ganzen Reihe von Eruptivgesteinen, für welche sich die Petrographen als für Übergangs- oder extrem differenzierte Typen lebhaft interessieren.

Anlaß zum Eingreifen in die chemische Zusammensetzung des Nephelins gaben mir die von mir geführten petrographischen Studien über Mariupolit (Tscherm. Min. petrogr. Mitt., B. 21, S. 238) und seine Ganggefolgschaft, für deren genauere Bestimmung ein Bedürfnis, die chemische Natur des Eläoliths näher kennen zu lernen, entstanden ist. Da aber an dem zwar frischen und in reichlicher Menge vorhandenen Material von Mariupol die oberwähnten Fragen nicht genügend aufgeklärt werden konnten, so mußten im Laufe der Arbeit auch Eläolithe von Mias und Nepheline vom Vesuv mitberücksichtigt werden.

### Die Untersuchungsmethode.

Die oben zusammengefaßten, die chemische Zusammensetzung der Nepheline betreffenden Fragen können, meiner Meinung nach,



auf analytischem Wege aufgeklärt werden. Obzwar C. Doelter in seiner von den Interpretatoren der chemischen Zusammensetzung des Nephelins oft zitierten synthetischen Abhandlung (Zeitschr. f. Krist., 1884, B. 9, S. 322) eine entgegengesetzte Meinung äußert, dennoch unterliegt es keinem Zweifel, daß eine empirische Formel einer chemischen Verbindung nur durch präzise chemische Analysen festgestellt werden kann. Die Synthese hat selbstverständlich auch nicht wenig zu bedeuten, es muß aber eine Synthese sein, deren Ergebnisse durch die Analyse kontrolliert werden<sup>1)</sup>. Doelter zeigte, daß sowohl ein Gemenge  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  für sich selbst als auch in Verbindung mit verschiedenen Mengen einer Leucitmischung  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  Schmelzen gibt, in denen Kristalle von hexagonalem Aussehen entstehen. Daraus folgt aber nicht die Gewißheit, daß diese Kristalle mit gesteinsbildenden Nephelinen identische Körper sind. Ja man kann vielmehr behaupten, wie sich aus dem angegebenen spezifischen Gewichte zweier „vollkommen kristallinen“ Schmelzen, 2·555 und 2·550, schließen läßt, daß die synthetischen Produkte Doelters Verbindungen sind, welche sich vom natürlichen Nephelin beträchtlich unterscheiden, dessen Dichte größer als 2·6 ist.

Soll nun aber die chemische Analyse ganz allein die Verantwortung für die Korrektheit der empirischen Formel tragen, so muß sie präzise ausgeführt werden. Die analytischen Methoden betreffs der Silikate haben sich in den letzten Jahren, dank den methodologischen Forschungen der Analytiker der Heidelberger Schule (Jannasch, Dittrich u. a.) und besonders der amerikanischen (L. Smith, F. H. Gooch, W. F. Hillebrand, E. H. Washington u. a.), recht hoch entwickelt. Die gewöhnlichsten Bestandteile der Silikate, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{SO}_3$  und manche andere lassen sich heute mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Der Fehler der einzelnen Bestimmungen dieser Stoffe überschreitet in den Händen eines erfahrenen Analytikers nicht 0·1%, ausnahmsweise steigt er bis 0·2%, höchstens bis 0·3%. So müssen wir Bestimmungen, die um 0·5% oder um mehr differieren, schon als nicht präzise betrachten<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Zentralbl. f. Min., 1905, S. 151.

<sup>2)</sup> Vergleich in dieser Hinsicht die interessante Zusammenstellung von M. Dittrich (N. Jahrb. 1903, II, S. 81) und von H. E. Washington (Manual of the chem. Anal. of Rocks 1904, S. 24).

Aber die Genauigkeit und der Wert der Analyse hängt nicht nur von der individuellen Geschicklichkeit des Analytikers, sondern auch in gleichem Maße von vielen anderen Bedingungen ab, und in erster Linie von der Reinheit, Frische und Menge des analysierten Stoffes, von der Wahl der analytischen Methoden, von der Dauer der Analyse, vom Material der analytischen Gefäße und auch von verschiedenen nicht voraussehbaren Umständen.

Schon der große Bunsen pflegte zu sagen, daß eine Silikatanalyse keine leichte Sache sei. Sie erfordert langwierige Übung und stetige Aufmerksamkeit, stetiges Prüfen der Resultate. Die analytischen, von uns meist verwendeten Methoden sind Gewichtsmethoden. Daher ist die Frage nach der Reinheit der Reagentien von grundlegender Bedeutung. Ein gewissenhafter Analytiker soll sich nie auf die vollkommene Reinheit der käuflichen Präparate verlassen. Er muß sie also jedesmal nachprüfen und reinigen. Sogar die bestrenommierten deutschen Fabriken können in dieser Hinsicht keine volle und stetige Garantie geben. Diese Vorsichtsmaßregel ist sowohl bei festen, wie auch bei flüssigen Reagentien unentbehrlich, und die Reinigung mittels Kristallisation oder Destillation ist eine ständige Nebenbeschäftigung des Analytikers.

Zu den flüssigen Präparaten, welche die wichtigste Bedeutung in der Silikatanalyse haben, gehört z. B. das Ammoniak, dessen Aufbewahrung in reinem Zustande vielleicht die größten Schwierigkeiten bereitet. Durch Destillation des käuflichen Präparates in Gefäßen aus Jenaer Glas erhalten wir eine Flüssigkeit, die im ersten Moment vollkommen rein zu sein scheint, wenigstens in einem Volumen von 50 cm<sup>3</sup> einer 20% Lösung keine festen Gemengteile aufweist. Aber schon nach 24 Stunden reagiert dasselbe in einem Kolben aus Jenaer Glas aufbewahrte Destillat nach vorsichtigem Verdampfen und Glühen in einer Platinschale, nach Zusatz von einigen Tropfen destillierten Wassers schwach alkalisch. Nach einigen Tagen gibt dasselbe Ammoniak einen Rückstand von schon deutlich alkalischer Reaktion. Diese Alkalien entstehen augenscheinlich vom Glas, welches vom Ammoniak sehr energisch angegriffen wird. Es soll also nur in Platinflaschen, ähnlich wie der in einer Platinretorte destillierte Fluorwasserstoff aufbewahrt werden. „Chemisch reine“ Essigsäure ist sehr oft erst nach zweimaliger Destillation brauchbar und Oxalsäure wird erst nach mehrmaliger Sublimation von den Alkalien befreit u. s. w. Diese Beobachtungen führe ich

an, um zu zeigen, wie umsichtig ein Analytiker zu Werke gehen muß, um in kleinen Mengen praktisch reine Präparate zu erhalten <sup>1)</sup>).

Was das zu analysierende Material betrifft, befreien wir es, wie bekannt, von den Beimengungen mittels schwerer Lösungen und eines Elektromagneten, aber diese Methoden führen nicht immer zum Ziele. So lassen sich z. B. in unserem Falle kleine mikrolithische Einschlüsse von Sanidin, Albit und überhaupt von Mineralien, die in bezug auf das spezifische Gewicht dem Nephelin sehr nahe stehen, auf diese Weise von ihrem Wirte nicht ganz trennen. Ähnliche Schwierigkeiten bereitet z. B. der gleichmäßig in der ganzen Masse mancher Eläolithe verteilte, feine Hämatit-Staub. Sogar die schönen, halbdurchsichtigen Nephelin-Kristalle vom Vesuv sind von diesen und ähnlichen Einschlüssen nicht frei. Diese Einschlüsse verunreinigen, da sie in Salzsäure unlöslich sind, das Siliciumdioxid und werden mit ihm zusammen gewogen. Das ist eine der Ursachen für die zu hohen Zahlen von Siliciumdioxid, welche sowohl in alten, als auch in aus letzter Zeit stammenden Analysen angegeben sind. Das wußte Scheerer gut und pflegte sich auf diese Weise zu helfen, daß er das mit den Beimengungen gewogene Siliciumdioxid in konzentrierter Sodalösung auskochte und den unlöslichen Rückstand von der Summe abzog. Aber diese Trennungsmethode, welche auch ich ursprünglich befolgte, wobei ich jedoch statt Natriumkarbonat Natriumhydroxyd verwendete, ist nicht genau genug und gibt aus leicht begreiflichen Gründen schwankende Resultate.

Daher bediente ich mich zur Entfernung der erwähnten Einschlüsse bei dieser Arbeit einer Methode, welche auf der Löslichkeit des Nephelins und des Eläoliths in verdünnter Salzsäure beruht. Es ist eine Eigenschaft, die schon Scheerer bekannt war, obzwar er von ihr zu diesem Zwecke keinen Gebrauch machte. Am zweckmäßigsten erwies sich  $\frac{1}{4}$ -normale Salzsäure  $\left(\frac{N}{4} \text{ H Cl}\right)$ . Aus verschiedenen Versuchen ergab sich folgendes Verfahren: In eine geräumige Platinschale bringen wir ein gewogenes Quantum des fein gepulverten Minerals und setzen etwa 100 cm<sup>3</sup> heißes Wasser hinzu; der aufgerührten trüben Flüssigkeit werden nach und nach etwa 100 cm<sup>3</sup> 2%-ige Salzsäure, ohne das Umrühren zu unterbrechen, hinzu-

<sup>1)</sup> Vergleich Krauch, Die Prüfung der chem. Reagentien, Berlin 1896. W. F. Hillebrand, Bull. U. S. Geol. Survey, Nr. 305, 1907, S. 35.



gefügt. Nach einigen Minuten klärt sich die Flüssigkeit gänzlich, und am Boden der Schale schlägt sich nur ein aus den in Nephelin enthaltenen Einschlüssen bestehendes, kristallinisches Pulver ohne die geringste Beimischung von amorpher Kieselsäure nieder. Durch Filtrieren der Flüssigkeit erhalten wir auf dem Filter die fremden Einschlüsse und im Filtrate haben wir die ganze Substanz des aufgelösten Nephelins. Auf diese Weise können wir nicht nur Einschlüsse, sondern alle mit Nephelin gemengten, in  $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure unlöslichen Minerale trennen (Orthoklas, Albit, Perthit, Pyroxene, Amphibole, Glimmer, Hämatit, Flußpat u. dgl.). Zur Begründung führe ich folgende Versuche an:

Eläolith von Mias, 2 Bestimmungen:

- |          |              |        |                  |
|----------|--------------|--------|------------------|
| 1) 0·08% | Einschlüsse, | 99·92% | Nephelinsubstanz |
| 2) 0·04% | „            | 99·96% | „                |

Nephelinkristalle vom Vesuv, 2 Bestimmungen:

- |          |              |        |                  |
|----------|--------------|--------|------------------|
| 1) 0·21% | Einschlüsse, | 99·79% | Nephelinsubstanz |
| 2) 0·27% | „            | 99·73% | „                |

Kleine Nephelinkristalle vom Vesuv, teilweise mit Sanidin gemengt, 3 Bestimmungen:

- |          |               |        |                  |
|----------|---------------|--------|------------------|
| 1) 0·54% | Beimengungen, | 99·46% | Nephelinsubstanz |
| 2) 0·49% | „             | 99·51% | „                |
| 3) 0·55% | „             | 99·45% | „                |

Eläolith von Mariupol (großes Stück), 2 Bestimmungen:

- |          |              |        |                  |
|----------|--------------|--------|------------------|
| 1) 9·97% | Einschlüsse, | 90·03% | Nephelinsubstanz |
| 2) 9·70% | „            | 90·30% | „                |

Rötlicher Eläolith von Mariupol mit Mikroperthit gemengt, 2 Bestimmungen:

- |           |                      |        |                  |
|-----------|----------------------|--------|------------------|
| 1) 50·51% | Perthit und Hämatit, | 49·49% | Nephelinsubstanz |
| 2) 50·43% | „ „ „                | 49·57% | „                |

Es ist begreiflich, daß die oberwähnten Bestimmungen in starker Salzsäure nicht ausführbar sind, da sich dann aus dem Nephelin gallertartige Kieselsäure ausscheidet, an den unlöslich bleibenden Teilen haftet, samt dem Siliciumdioxyd auf dem Filter zurückbleibt und so sein Plus in den Resultaten der Analyse verursacht.

Konzentrierte Säure kann auch teilweise die oberwähnten Einschlüsse angreifen.

Die abfiltrierte Flüssigkeit, welche die vollkommen reine Nephelinsubstanz enthielt, behandelte ich weiter folgendermaßen: In einer geräumigen Platinschale dampfte ich sie auf dem Wasserbade ein, indem ich den Rückstand einigemal mit Wasser befeuchtete, und filtrierte dann, nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure, das Siliciumdioxyd ab; diese Operation wiederholte ich dreimal, wobei ich beim dritten Male, nach Austrocknen der Salzmasse bei 100° bis 105° C, noch bis 0.1% Siliciumdioxyd sammelte. Die Summe des auf diese Weise erhaltenen Siliciumdioxys glühte ich bis zum konstanten Gewicht und, nach Zusatz von einem Tropfen reiner Schwefelsäure und 1 cm<sup>3</sup> destillierter Fluorwasserstoffsäure, verjagte ich es, um in dem Rückstande die geringen Mengen von Eisen und Titan zu bestimmen (gewöhnlich einige Hundertstel Prozente).

Die Tonerde wurde zweimal mit Ammoniak versetzt und beim zweiten Male mittels eines schwachen Saugapparates filtriert, den ich aber erst am Ende der Operation gebrauchte.

Das Eisenoxyd trennte ich von der Tonerde entweder nach der Methode von Jannasch durch Schmelzen des schwach geglühten Gemenges in Natriumhydroxyd, oder schmolz die fein gepulverten Oxyde mit Kaliumpyrosulfat und behandelte dann nach Auflösung der Schmelze in kaltem Wasser mit Natriumhydroxyd, welches stückchenweise in die geräumige Platinschale gebracht wurde. Sowohl das Natriumhydroxyd (Merck, „e natrio metallico“), wie auch das zuvor gereinigte Pyrosulfat enthielten weder Siliciumdioxyd noch dreiwertige Metalle.

Die gewöhnlich geringen Mengen von Kalzium fällte ich mit oxalsaurem Ammonium nach der bekannten Methode, indem ich dieses Verfahren zweimal wiederholte.

Was die Alkalien betrifft, so ist deren genaue Bestimmung im Nephelin nicht so leicht, wie man scheinbar annehmen könnte. Allgemein bestimmt man die Alkalien im Nephelin und überhaupt in Salzsäure löslichen Mineralien zum Schluß der Analyse in derselben Probe, in welcher Kieselsäure, Tonerde u. s. w. ausgeschieden wurden. Aber die Erfahrung hat mich überzeugt, daß diese Methode der Bestimmung der Alkalien, zwar sehr einfach und ökonomisch jedoch nicht ebenso genau ist. Dies ergibt sich sowohl aus den älteren Arbeiten von Scheerer wie aus den spätern von Rammelsberg

und Rauff. Denn die resultierende Menge der auf diesem Wege getrennten Alkalien ist zu hoch und schwankend. Man wird sich darüber kaum wundern, wenn man erwägt, daß sich in der letzten Bestimmung alle alkalischen Verunreinigungen der zur Analyse gebrauchten Reagentien ansammeln. Insbesondere enthält das Ammoniak, wie ich oben gezeigt habe, und auch das oxalsaure Ammonium fast immer Spuren von Alkalien, die aus dem Glase ausgelaugt wurden. Und da die Kieselsäure dreimal mit Salzsäure eingedampft, die Tonerde zweimal mit Ammoniak und das Kalzium auch zweimal mit oxalsaurem Ammonium gefällt werden müssen, und da weiter zu einer normalen Analyse  $1\frac{1}{2}$ —2 Liter destilliertes Wasser, das doch nie ideal rein ist, verbraucht werden, so wird unwillkürlich Gelegenheit dazu geboten, daß sich jene Spuren von alkalischen Verunreinigungen schließlich so häufen, daß die Genauigkeit einer solchen Bestimmung der Alkalien und insbesondere derjenigen des Natriums sehr ungünstig beeinträchtigt werden kann. Die Bemerkung von Rammelsberg (Handbuch, Supplement II. 1895, S. 229), als ob „die Bestimmung der Alkalien wohl immer mit einem gewissen Verluste verknüpft wäre“, da sie von der Tonerde mitgerissen werden, ist insofern unrichtig, da der dadurch entstandene Verlust mit einem guten Prozente durch die oben angezeigten Verunreinigungen gedeckt wird. Hier mögen einige Beweise folgen:

Zwei Bestimmungen von Natrium und Kalium im Eläolith von Mias, nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, resultierten scheinbar ziemlich übereinstimmend, und zwar:

$$1) \text{K}_2\text{O} = 6.07\%, \text{Na}_2\text{O} = 17.18\%$$

$$2) \text{K}_2\text{O} = 5.91\%, \text{Na}_2\text{O} = 16.93\%$$

Aber in Wirklichkeit sind diese Bestimmungen nicht genau, da sie in der Summe einen Überschuß von etwa  $0.5\%$  und sogar mehr aufweisen. Davon überzeugte ich mich, indem ich diese Bestimmungen nach der Methode von L. Smith (Amer. Journ. of Sc. 1871, B. 50, S. 269) wiederholte.

Dasselbe Pulver des Eläoliths von Mias gab nach der „amerikanischen“ Methode eine konstante Menge von Natrium- und Kalium-Oxyd, was folgende zwei Bestimmungen zeigen:

$$1) \text{K}_2\text{O} = 5.89\%; \text{Na}_2\text{O} = 16.45\%$$

$$2) \text{K}_2\text{O} = 5.83\%; \text{Na}_2\text{O} = 16.46\%$$



Dann ist auch die resultierende Summe richtig.

Man soll also bei genaueren Analysen die Bestimmungen der Alkalien nach der Methode von L. Smith auch in diesen Fällen ausführen, wo das Silikat in Säuren zersetzbar ist. Man muß nur vorräufiges reines Kalziumkarbonat und Chlorammonium haben.

Über die Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Trennung des Kaliums vom Natrium nach der Methode von Fresenius zu berücksichtigen sind, wurde schon in diesem Bulletin (1906, November) berichtet.

Daß die Analyse der Silikate, wie überhaupt jede Mineralanalyse, womöglich in Platingefäßen ausgeführt werden soll, darüber kann es keine Meinungsverschiedenheit geben, davon träumt jeder Analytiker. Glas- und Porzellangefäße, auch wenn sie aus besten Fabriken stammen, sollen nur im äußersten Notfall verwendet werden. Insbesondere sollen ammoniakalische Flüssigkeiten in einem sogar „widerstandsfähigsten“ Glas weder gekocht noch aufbewahrt werden, da Ammoniak in kurzer Zeit das Glas ätzt und dessen „Trübung“ oder „Blättern“ verursacht. Geringe Mengen von Kieselsäure, Alkalien, Tonerde gehen auf diesem Wege in die Lösung über und verunreinigen die analysierte Substanz.

Nicht ohne Bedeutung ist auch die Zeitdauer der Analyse. So viel ich aus eigener Praxis schließen kann, fallen mit mäßig langsamem Tempo ununterbrochen geführte Analysen viel besser aus, als solche analytische Arbeiten, die zulange, mit ziemlich großen Unterbrechungen zwischen den einzelnen Bestimmungen dauerten.

Da mein Bestreben dahinging, den Charakter der Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Nephelins aufzuklären, habe ich alle wichtigeren Bestimmungen in den unten angeführten Analysen wenigstens zweimal wiederholt, was überhaupt bei jeder genaueren analytischen Arbeit unentbehrlich ist.

### Die Eläolithe von Mariupol.

Der Mariupolit, welcher in Form von Gängen im Balka Walitarama hervortritt, enthält Eläolithe von dreierlei Habitus: 1) in phorphyrartigen Kristallen, 2) in großen, derben Massen und 3) in kleinen rötlichen Körnern. Alle diese drei Entwicklungsarten sind analytisch erforscht worden. Das Reinigen des zur Analyse gewählten Materials habe ich mittels des Elektromagneten und Bromoform

durchgeführt<sup>1)</sup>. Die Einschlüsse und die Beimengungen, welche auf diese Weise nicht entfernt werden konnten, isolierte ich mittels  $\frac{1}{4}$  normaler Salzsäure nach dem oben angegebenen Verfahren.

1. Porphyrkristalle aus dem Mariupolit, der überdies noch Albit, Ägirin, Magnetit, Flußpat und Beckelith enthält (Dieses Bulletin, 1905, S. 216), sind niedrige hexagonale Prismen von etwa 0·5 cm Höhe und 1—2 cm Breite. Die Formen  $\{10\bar{1}0\}$  und  $\{0001\}$  sind gut entwickelt und die Längsschnitte weisen oft unter dem Mikroskope schwach angedeutete Pyramidalflächen  $\{10\bar{1}1\}$  auf. Auf Spaltstücken parallel zur Hauptachse ist der Glanz fett- bis seidenartig. Die basische Spaltbarkeit ist deutlich. Die Farbe ist grau. Die optischen Eigenschaften sind ganz normal. Die Kristalle haben sich vor dem Albit aus dem Magma ausgeschieden. Das spezifische Gewicht dieser Kristalle wurde auf den unter einer Lupe ausgewählten und gereinigten Bruchstücken nach einer Methode, die weiter unten angegeben werden soll, bestimmt und beträgt 2·6310; dieses Ergebnis ist jedoch nicht ganz präzise, da es durch Albit-Einschlüsse, von welchen die gewogenen Bruchstücke nicht ganz frei waren, beeinträchtigt wurde.

Das zur Analyse verwendete Pulver enthielt eine Beimischung von Albit, die etwa 12% betrug. Zwei Analysen ergaben nach Abzug dieser Verunreinigung folgende Resultate:

|                                | I.    | II.    | Mittel |
|--------------------------------|-------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 43·56 | 43·74  | 43·65  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0·10  | 0·11   | 0·10   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33·21 | 33·04  | 33·12  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0·48  | (0·48) | 0·48   |
| CaO                            | 0·46  | 0·52   | 0·49   |
| MgO                            | —     | —      | —      |
| K <sub>2</sub> O               | 5·76  | 5·61   | 5·69   |
| Na <sub>2</sub> O              | 16·02 | 15·79  | 15·91  |
| H <sub>2</sub> O               | 0·74  | (0·74) | 0·74   |
|                                |       |        | 100·18 |

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf nur einmal aus-

<sup>1)</sup> Verwendung der Thoulet'schen Lösung ist unzweckmäßig, da das darin enthaltene Jodkalium auf den Nephelin in ersetzender Weise reagieren könnte (Thougutt, Verhandlungen (Rozprawy) der Krak. Ak. 1899, B. 39, S. 96 (poln.).

geführte Bestimmungen. Chlor und Schwefelsäureanhydrid enthält der Eläolith nicht. Das Wasser bestimmte ich durch Glühen des zuvor bei 105° C ausgetrockneten Pulvers bis zum konstanten Gewicht.

Bei der Berechnung der Molekularverhältnisse werde ich aus weiter unten ausgeführten Gründen das Kalzium stets dem Natrium, das Eisen der Tonerde zurechnen und vom Wasser gänzlich absehen. Die Summe von Tonerde mit Eisenoxyd werde ich überall als Einheit nehmen, da ich die Bestimmung dieser Oxyde als eine der genauesten betrachte.

Die Molekularverhältnisse.

|                                |                      |   |      |      |
|--------------------------------|----------------------|---|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 43·65 : 60·4 = 7226  | } | 7237 | 2·21 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0·10 : 80·1 = 11     |   |      |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33·12 : 102·2 = 3240 | } | 3270 | 1·—  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0·48 : 160·0 = 30    |   |      |      |
| CaO                            | 0·49 : 56·0 = 88     | } | 3251 | 0·99 |
| K <sub>2</sub> O               | 5·69 : 94·3 = 602    |   |      |      |
| Na <sub>2</sub> O              | 15·91 : 62·1 = 2561  |   |      |      |

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4·4$$

$$\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 29$$

2. Ein großes Eläolithstück aus einem grobkörnigen Mariupolit, der überdies Albit, Ägirin, Beckelith und ein wenig Kalzit und Flußspat enthält. Der Eläolith hat 9·8% Einschlüsse, die wie oben entfernt wurden.

|                                | I.    | II.    | Mittel      |
|--------------------------------|-------|--------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 43·38 | 43·54  | 43·46       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0·07  | (0·07) | 0·07        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32·84 | 32·81  | 32·82       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0·75  | (0·75) | 0·75        |
| CaO                            | 0·31  | (0·31) | 0·31        |
| MgO                            | —     | —      | —           |
| K <sub>2</sub> O               | 5·48  | 5·62   | 5·55        |
| Na <sub>2</sub> O              | 16·18 | 16·06  | 16·12       |
| H <sub>2</sub> O               | 0·89  | (0·89) | 0·89        |
|                                |       |        | <hr/> 99·97 |



## Die Molekularverhältnisse.

|                                |      |   |      |      |
|--------------------------------|------|---|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 7195 | } | 7204 | 2·21 |
| TiO <sub>2</sub>               | 9    |   |      |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3211 | } | 3258 | 1.—  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 47   |   |      |      |
| CaO                            | 55   | } | 3240 | 0·99 |
| K <sub>2</sub> O               | 589  |   |      |      |
| Na <sub>2</sub> O              | 2596 |   |      |      |

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4\cdot5$$

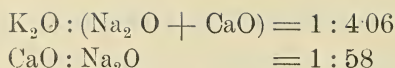
$$\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 47$$

3. Rötlicher Eläolith. Seine kleinen Körner mit den perlweißen, in der Richtung der Kante (001) : (010) ausgezogenen Kristallen von Mikroklin-Mikroperthit und einem eigentümlichen alkalischen Amphibol bilden eine Foyait-Varietät des Mariupolits. Die Kristallisation dieses Eläoliths trat nach der Ausscheidung des Feldspats ein. Von Perthit und von Hämatitpulver wurde er nach oben angeführter Methode befreit.

|                                | I.    | II.    | Mittel      |
|--------------------------------|-------|--------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 43·54 | 43·55  | 43·55       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0·03  | (0·03) | 0·03        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32·95 | 32·96  | 32·96       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0·66  | (0·66) | 0·66        |
| CaO                            | 0·23  | (0·27) | 0·25        |
| MgO                            | —     | —      | —           |
| K <sub>2</sub> O               | 5·98  | 6·20   | 6·09        |
| Na <sub>2</sub> O              | 16·01 | 15·99  | 16·00       |
| H <sub>2</sub> O               | 0·33  | (0·33) | 0·33        |
|                                |       |        | <hr/> 99·86 |

## Die Molekularverhältnisse.

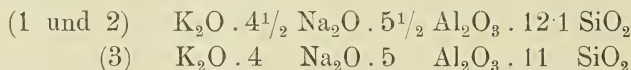
|                                |      |   |      |      |
|--------------------------------|------|---|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 7210 | } | 7213 | 2·21 |
| TiO <sub>2</sub>               | 3    |   |      |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3225 | } | 3266 | 1.—  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 41   |   |      |      |
| CaO                            | 45   | } | 3267 | 1·00 |
| K <sub>2</sub> O               | 646  |   |      |      |
| Na <sub>2</sub> O              | 2576 |   |      |      |



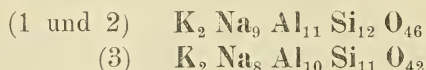
Wenn wir die obigen Resultate zusammenstellen, ersehen wir vor allem, daß in allen drei Eläolithen das grundlegende Verhältnis der alkalischen Oxyde zu Tonerde und Siliciumdioxyd konstant ist und gleicht:

$$1 : 1 : 2.2,$$

daß weiter das Verhältnis des Kaliumoxyds zu Natrium- und Kalziumoxyd in den ersten zwei Fällen fast dasselbe (1 : 4.4 und 1 : 4.5), dagegen im dritten ein anderes ist (1 : 4.06). Nach Abrundung dieser Verhältnisse zu 1 : 4 $\frac{1}{2}$ , eventuell zu 1 : 4, erhalten wir unmittelbar die empirischen Formeln:



oder, wenn wir noch 12.1 zu 12 abrunden:



Diese Formeln entsprechen mit befriedigender Genauigkeit den Ergebnissen der angeführten Analysen und zwar umsomehr, da die beiden ersten Analysen an einem Material ausgeführt wurden, welches 0.7%, eventuell 0.9% Wasser enthielt.

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß die Eläolithe von Mariupol, obzwar sie einander sehr nahe stehen, dennoch in bezug auf das Verhältnis des Kaliums zum Natrium entscheidend voneinander abweichen. Es ist auch nicht ohne Bedeutung, daß der rötliche, an Kalium reichere Eläolith in Begleitung von Kalifeldspat (Mikrolinperthit), dagegen der an Natrium reichere (der graue) neben Albit vorkommt.

Die an dem Material von Mariupol ermittelten Ergebnisse veranlaßten mich, sie mit dem Eläolith von Mias zu vergleichen, von dem ich ein schönes Handstück aus K. Szyszkowki's Sammlung der Güte Sr. Exc. A. P. Karpinskij's, des Ehrendirektors des geologischen Kommités zu St. Petersburg, verdanke.

### Die Eläolithe von Mias.

Das obenerwähnte Stück ist von außen mit schwarzem, stark glänzendem Biotit bedeckt, innen schwach gelblich, durchscheinend, stellenweise in kleinen Partien sogar farblos und durchsichtig. Dieser Eläolith verdient wegen seiner ausnahmsweisen Reinheit und Frische etwas näher betrachtet zu werden.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes<sup>1)</sup> führte ich aus, indem etwa 6 gr gröblichen Pulvers auf der analytischen Wage in einem Platintiegel gewogen wurden, welcher auf einem dünnen Platindrath in ausgekochtem und bis zu derselben Temperatur abgekühltem Wasser, bei welcher dieser Tiegel darin ohne Pulver gewogen wurde, aufgehängt war. Der Durchmesser dieses Drates betrug 0.05 mm; das Wägen auf einem dickeren Drate gibt weniger sichere Resultate. Die Bestimmung wiederholte ich dreimal mit demselben Pulver, welches vor jedem Versuche bis zum konstanten Gewicht bei 105° C getrocknet, dann im Wasser an einem dicken Platindrath eine halbe Stunde lang gekocht, an einem feinen Platinfaden nach der Abkühlung der Flüssigkeit bis auf 21° C gewogen wurde, u. s. w. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

1. Wägen,  $d = 2.6466$ ; 2. Wägen,  $d = 2.6454$ ; 3. Wägen,  $d = 2.6440$   
Durchschnittlich: **2.6453.**

Diese stetige Verminderung der Dichte des Nephelins rührt wahrscheinlich von der chemischen Einwirkung des Wassers auf das gekochte Pulver her. Und wirklich, das vom Pulver abfiltrirte Wasser gibt nach Eindampfen in einer Platinschale einen kleinen Rückstand von deutlich alkalischer Reaktion<sup>2)</sup>. Um diese Erscheinung mehr quantitativ zu schätzen, kochte ich 1.743 gr des zu analytischen Zwecken zerriebenen Pulvers 12 Stunden lang mit 200 cm<sup>3</sup> destillirtem Wasser in einer Platinschale. Nach Austrocknen der abfiltrirten Flüssigkeit wog der zurückgebliebene Rückstand 0.0078 gr, d. h. 0.45%. Das ist jedoch ein minimales Gewicht, da infolge des zweimaligen Eindampfens der Flüssigkeit, um die Trübe zu beseitigen, mußte sich ein Teil der ursprünglich gelösten Kiesel-

<sup>1)</sup> Vergl. darüber die Bemerkungen von W. F. Hillebrand (Bull. U. S. Geol. Surv. 1907, Nr. 305, S. 39) und Z. Weyberg (Denkschrift der poln. Tatra-Gesellschaft, B. XXIV, S. 112.).

<sup>2)</sup> Vergl. F. Cornu. T. M. P. M., B. 24, S. 417; B. 25, S. 489.



säure und Tonerde aus der Lösung, in welcher überwiegend Alkalien zurückgeblieben waren, ausscheiden. Diese verhältnismäßig energische Wirkung des Wassers auf Nephelin erklärt genügend die Ursache der stetigen Verminderung seiner Dichte.

Zwei Analysen dieses Nephelins ergaben übereinstimmende Resultate:

|                                | I.     | II.    | Mittel |
|--------------------------------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 42·71  | 42·70  | 42·71  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0·04   | (0·04) | 0·04   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33·84  | 33·81  | 33·83  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0·40   | (0·40) | 0·40   |
| CaO                            | 0·32   | 0·31   | 0·32   |
| MgO                            | Spuren | Spuren | Spuren |
| K <sub>2</sub> O               | 5·89   | 5·83   | 5·86   |
| Na <sub>2</sub> O              | 16·45  | 16·46  | 16·46  |
| H <sub>2</sub> O               | 0·18   | (0·18) | 0·18   |
| Einschlüsse                    | 0·04   | 0·08   | 0·06   |
|                                |        |        | 99·86  |

Die Molekularverhältnisse.

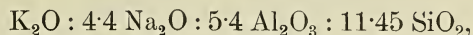
|                                |      |   |      |       |
|--------------------------------|------|---|------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 7071 | } | 7076 | 2·121 |
| TiO <sub>2</sub>               | 5    |   |      |       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3311 | } | 3336 | 1·—   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 25   |   |      |       |
| CaO                            | 57   | } | 3328 | 0·998 |
| K <sub>2</sub> O               | 621  |   |      |       |
| Na <sub>2</sub> O              | 2650 |   |      |       |

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4·4$$

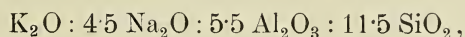
$$\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 46\frac{1}{2}$$

Wie die angeführten Zahlen zeigen, hat der Nephelin von Mias eine ganz unerwartete Zusammensetzung: die Menge des Siliciumdioxys ist in ihm mehr als um 1% geringer als in den Eläolithen von Mariupol. Das Verhältnis des Siliciumdioxys zur Tonerde hat sich infolgedessen von 2·21 auf 2·12 vermindert. Aber das Verhältnis der Alkalien zur Tonerde, wie auch das des Kaliums zum Natrium blieb das gleiche, wie in den Eläolithen von Mariupol (1 und 2).

Die berechneten Molekularverhältnisse belehren jedoch, daß wir auch hier mit einer stöchiometrisch bestimmten Verbindung zu tun haben. Denn wir haben hier das Verhältniß:



also nahezu:



oder die empirische Formel:



Bekanntlich wurden die Eläolithe von Mias mehrmals analysiert. Wir kennen 2 Analysen von Bromeis (Pogg. Ann., 1833, B. 48, S. 580), 2 Analysen von Scheerer und Francis (ibid. 1840, B. 49, S. 364), eine von Lemberg (Zeitschr. d. d. geol. Ges., 1876, B. 28, S. 549) und eine von Thugutt (Mineralchem. Studien, Dorpat 1891, S. 67). Die Ergebnisse von Lemberg und Thugutt entsprechen ziemlich gut der oben aufgestellten Formel des Eläoliths von Mariupol (1 und 2)  $\text{K}_2 \text{ Na}_9 \text{ Al}_{11} \text{ Si}_{12} \text{ O}_{46}$ . Die Analysen von Scheerer und Francis weichen auch nicht erheblich von dieser Formel ab, obzwar sie über 44%  $\text{SiO}_2$  aufweisen. Das rührt daher, weil Scheerer (a. a. O. B. 49, S. 373) alle diese unlöslichen Rückstände, welche sich stets zu Ende der Analyse nach dem Vertreiben der Ammonsalze ansammeln und in den meisten Fällen aus den Reagentien und dem Glase in die Analyse gelangen, zum Siliciumdioxyd zugerechnet hat. Dagegen erinnert die bessere Analyse von Bromeis, welche 42.33%  $\text{SiO}_2$  und das Verhältniß  $\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4.3$  bei 0.92%  $\text{H}_2\text{O}$  aufweist, an meine Analysen und entspricht mit einer Annäherung der Formel  $\text{K}_4 \text{ Na}_{18} \text{ Al}_{22} \text{ Si}_{23} \text{ O}_{90}$ .

Auf Grund dieser Tatsachen müssen wir zwei Typen der Eläolithe von Mias annehmen: einen mit dem Verhältniß  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2^{2/11}$  und einen andern mit dem Verhältniß  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2^{1/11}$ ; in diesen beiden Typen ist das Verhältniß  $\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$  das nämliche und gleich  $1 : 4^{1/2}$ . Dieses Resultat erklärt und schlichtet in mancher Beziehung den alten Streit zwischen Bromeis und Scheerer, von denen der erstere, wie bekannt, für die Gmelinsche Formel ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ ) eintrat, während Scheerer auf Grund seiner eigenen Resultate eine Formel aufstellte, die etwa 44.3%  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2^{1/4}$ ) erforderte. Es ist jedoch zu bemerken,

daß auch die Analysen von Bromeis um 1% Siliciumdioxid mehr aufweisen, als die Gmelin'sche Formel beansprucht.

### Die Nepheline vom Vesuv.

Um die an den Eläolithen von Mariupol und Mias bisher erzielten Resultate aufklären zu können, stellte sich das Bedürfnis heraus, dieselben weiter mit dem Nephelin vom Vesuv, welcher bekanntlich oft in schönen und vollkommen frischen Kristallen vorkommt, zu vergleichen. Dank der außergewöhnlichen Liebenswürdigkeit des Herrn Regierungsrats Fr. Berwerth, Direktor der mineralogischen Sammlung im Wiener Hofmuseum, erhielt ich aus dieser reichen Mineralien-Schatzkammer ein Material, das mir diesen Vergleich ermöglichte. Es war ein Teil eines ziemlich großen „Sanidinauswürflings“ von der Form einer zerschlagenen Geode, welche innen mit einer 2 mm dicken Schichte nadelförmigen schwarzen Augits, auf welcher 3 aufgewachsene einzelne Nephelinkristalle saßen, bedeckt war<sup>1)</sup>. Der größte von ihnen war längs der Hauptachse etwa  $1\frac{1}{2}$  cm lang und etwas weniger in der zu der Hauptachse senkrechten Richtung; eine gewöhnliche Kombination des hexagonalen Prismas  $\{10\bar{1}0\}$  mit dem basischen Pinakoid  $\{0001\}$  und der schwach ausgebildeten Pyramide  $\{10\bar{1}1\}$ . In den Kanten waren die Kristalle schwach durchscheinend.

Nach dem Zerdrücken und Reinigen mittels des Elektromagneten und im Bromoform erhielt ich ein unter dem Mikroskop gänzlich farbloses und durchsichtiges Pulver. Es erhielt jedoch, wie die unten angeführten Analysen beweisen, 0.24% Einschlüsse, welche aus Augit, Biotit und Sanidin bestanden.

Das spez. Gewicht dieses Pulvers, nach der oberwähnten Methode bestimmt, ist der Dichte des Eläoliths von Mias fast gleich:

- 1) Bestimmung:  $d = 2.6421$
- 2) „ „ „  $d = 2.6421$
- Durchschnittlich:  $d = 2.64$ .

Trotz der Übereinstimmung beider Bestimmungen sind die letz-

<sup>1)</sup> Die genaue Etiquette dieses Handstückes: „F. 198. 1889. Nephelin, bis 1.5 cm große, wenig gut ausgebildete Kristalle mit Augit. Fundort: Focone“. Der originelle italienische Zettel lautet: „Nefelino cristallizzato trovato nella maseria di Focone“.



ten zwei Ziffern nicht sicher, und zwar nicht in bezug auf die Einschlüsse, als vielmehr darauf, daß beide Wägungen an einem zu dicken Drate (0·1 mm) ausgeführt wurden.

Die Resultate der Analyse. In diesem Nephelin fand ich weder Chlor noch Schwefelsäureanhydrid.

|                                | I.    | II.                   | Mittel       |
|--------------------------------|-------|-----------------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 42·53 | (42·53) <sup>1)</sup> | 42·53        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0·01  | (0·01)                | 0·01         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33·88 | 33·97                 | 33·92        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0·30  | (0·30)                | 0·30         |
| CaO                            | 2·00  | 1·94                  | 1·97         |
| MgO                            | 0·07  | 0·08                  | 0·07         |
| K <sub>2</sub> O               | 5·71  | 5·93                  | 5·82         |
| Na <sub>2</sub> O              | 15·20 | 15·04                 | 15·12        |
| H <sub>2</sub> O               | 0·13  | (0·13)                | 0·13         |
| Einschlüsse                    | 0·21  | 0·27                  | 0·24         |
|                                |       |                       | <hr/> 100·11 |

Die Molekularverhältnisse.

|                                |      |   |      |      |
|--------------------------------|------|---|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 7041 | } | 7042 | 2·11 |
| TiO <sub>2</sub>               | 1    |   |      |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3320 | } | 3339 | 1·—  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19   |   |      |      |
| CaO                            | 351  | } | 3420 | 1·02 |
| MgO                            | 17   |   |      |      |
| K <sub>2</sub> O               | 617  |   |      |      |
| Na <sub>2</sub> O              | 2435 |   |      |      |
|                                |      |   |      |      |

$$\begin{aligned} (\text{K}_2\text{O} + \text{MgO}) : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) &= 1 : 4·4 \\ \text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} &= 1 : 7 \end{aligned}$$

Die angeführten Analysen und Molekularverhältnisse beweisen, daß sich die Nephelinkristalle von masseria di Focone in bezug auf

<sup>1)</sup> Die zweite Bestimmung des Siliciumdioxys ergab 43·19%, da sie aber in bezug auf Reinheit nicht günstig ausgefallen ist, wiederhole ich das erste Ergebnis als mehr sicher. Aus Mangel an Material war die weitere Prüfung dieser Bestimmung nicht möglich.

ihre chemische Natur vom Eläolith von Mias, dessen Analysen wir oben angegeben haben, nicht wesentlich unterscheiden. Und man kann auch auf sie mit voller Richtigkeit die empirische Formel:  $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$  beziehen. Die individuellen Eigenschaften des Nephelins vom Vesuv beruhen auf dem bedeutenden Gehalt von Kalk (2%) und einem kleinen Quantum von Magnesia (0.07%), welche wir mit Rauff als in Nephelin chemisch gebunden und nicht als eine zufällige, fremde Beimischung betrachten müssen. Scheerer, welcher auch im Nephelin von Monte Somma zirka 2% Kalziumoxyd gefunden hat, hielt es für einen charakteristischen Bestandteil, durch welchen sich Nephelin vom Eläolith unterscheidet.

Der wesentliche Unterschied zwischen meinen Analysen und den übrigen beruht auf dem Gehalt von Siliciumdioxid und dem Verhältnis vom Kaliumoxyd zur Summe der Natrium- und Kalziumoxyde. Von allen mir bekannten Analysen des Nephelins vom Vesuv kann nur die einzige von St. Thugutt (N. Jahrb. f. Min. B.-B. 9, S. 585) als mit den meinigen ziemlich übereinstimmend betrachtet werden. Thugutt fand in Prozenten: 42.28 Siliciumdioxid, 33.15 Tonerde, 2.54 Kalziumoxyd, 6.19 Kaliumoxyd, 14.68 Natriumoxyd und 1.30 Wasser, wie auch 1.01 eines in Salzsäure unlöslichen Rückstandes. Der Verfasser vermutet, daß ihm die Analyse zu wenig Siliciumdioxid, dagegen zu viel Kalziumoxyd infolge der Beimengung von Wollastonit ergeben hat. Es ist jedoch zu bemerken, daß eine Beimengung von Wollastonit, einem an Siliciumdioxid (52%) reicheren Körper, eher ein Plus als ein Minus an Kieselsäure verursachen konnte.

Alle anderen Analysen des Nephelins vom Vesuv — deren es viele gibt — weichen erheblich von meinen Resultaten ab. Scheerer hat dreimal das Nephelin von Monte Somma analysiert (a. a. O. S. 365 und 366), Rauff hat drei vollständige und zwei nicht komplette Analysen dieses Minerals ausgeführt (a. a. O. S. 459 und 450) und von Rammelsberg liegen deren sogar vier vor (Handb. Suppl. I, S. 171). Abgesehen von der ersten Analyse von Rammelsberg (Zeitschr. d. d. geol. Gesel., B. XI, 1859, S. 500), die uns unwahrscheinlich vorkommt, können wir die Resultate der anderen Analysen in folgender Tabelle zusammenstellen:

|                                                                 | Scheerer:<br>3 Analysen | Rauff:<br>3 Analysen | Rammelsberg:<br>4 Analysen |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                                                | 44·04—44·29             | 43·79—44·41          | 44·63—45·65                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33·43—34·50             | 32·80—33·56          | 34·27—34·94                |
| CaO                                                             | 1·77— 2·01              | 1·32— 1·76           | Spur — 0·67                |
| MgO                                                             | 0—Spur                  | 0·14— 0·23           | —                          |
| K <sub>2</sub> O                                                | 4·52— 4·94              | 4·54— 4·93           | 4·32— 4·93                 |
| Na <sub>2</sub> O                                               | 14·93—15·91             | 15·58—16·23          | 15·31—16·35                |
| H <sub>2</sub> O                                                | 0·21— 0·21              | 0·12— 0·23           | Spur — 0·67                |

Aus dieser Tabelle ersehen wir, daß die Menge von Kaliumoxyd stets geringer als 5%, aber größer als 4% ist. Das Verhältnis (Na<sub>2</sub>O + CaO):K<sub>2</sub>O ist auch überall größer als 5; bei Scheerer beträgt es durchschnittlich 5·6, bei Rammelsberg 5·3 und bei Rauff 5·2. Wir können also als Mittel zirka 5·4 annehmen, dagegen ist es in meinen, wie auch in Thugutt's Analysen um eine ganze Einheit kleiner und gleicht zirka 4·4. Wir haben also hier mit Differenzen zu tun, die sich unter keiner Bedingung in die Grenzen der analytischen Fehler zwingen lassen. Da auch, wie die Tabelle zeigt, die Menge des Siliciumdioxys stets um 1½ bis 3% größer ist als die von mir und von Thugutt gefundene, so müssen wir, wenn wir sogar einen gewissen Überschuß von Siliciumdioxid als durch Einschlüsse verursacht betrachten, zur Überzeugung kommen, daß Scheerer, Rauff und Rammelsberg doch mit chemisch anderen Stoffen als Thugutt und ich zu tun gehabt haben. Zu demselben Schlusse kommen wir, wenn wir das Verhältnis von Siliciumdioxid zur Tonerde vergleichen. In dem von mir analysierten Nephelin ist dies Verhältnis gleich 2·11, dagegen schwankt es in den Analysen von Scheerer, Rauff und Rammelsberg zwischen 2·18 und 2·28 (Rammelsberg, Handb., Suppl. I, S. 171), wodurch die Entscheidung erschwert wird. Rauff (a. a. O. S. 456) nimmt es als theoretisch gleich 2·25 an und stellt auf Grund dessen seine Formel (R<sub>3</sub> Al<sub>3</sub> Si<sub>9</sub> O<sub>34</sub>) auf; aber diese Formel ist zu willkürlich, da sie sowohl von den



Resultaten Rammelsbergs als auch von seinen eigenen zu stark abweicht: im Siliciumdioxyd ( $+0.68\%$ ), in der Tonerde ( $+0.82\%$ ) und im Natriumoxyd ( $-1.07\%$ ). Dasselbe gilt, mutatis mutandis, auch für die Formel von Rammelsberg ( $K Na_6 Al_7 Si_8 O_{30}$ ), welche das Verhältnis  $Al_2 O_3 : Si O_2 = 1 : 2.2857 \dots$  erfordert.

Wie es dem auch sein mag, so scheint doch aus dem ganzen unzweifelhaft zu folgen, daß die bisher analysierten Nepheline vom Vesuv zwei besonderen chemischen Typen angehören: 1) einen von ihnen kennzeichnet das durch meine und Thugutt's Analysen mit hoher Wahrscheinlichkeit ermittelte Verhältnis  $(Na_2O + CaO) : K_2O = 4\frac{1}{2}$  und  $Al_2 O_3 : SiO_2 = 2.09$ ; 2), in dem anderen Typus sind die Alkalien ungefähr im Verhältnis  $K_2O : (Na_2O + CaO) = 1 : 5\frac{1}{2}$  vorhanden, dagegen befinden sich Siliciumdioxyd und Tonerde in einem bisher nicht näher bestimmten, aber jedenfalls größeren Verhältnis als 2:1 (Analysen von Scheerer, Rauff und Rammelsberg).

#### Der andere Typus des Nephelins vom Vesuv.

Um die empirische Formel des Nephelins von dem anderen Typus feststellen zu können, mußte derselbe einer genauen, nach geprüften und oben erwähnten Methoden durchgeführten Analyse unterzogen werden. Aber es bestand die Schwierigkeit, ein geeignetes Material zu bekommen, umso mehr da es gegenwärtig im Handel nicht erhältlich ist. Ich mußte mich also wieder an wissenschaftliche Sammlungen um Hilfe wenden. Aus dem Wiener Hofmuseum erhielt ich, dank der neuerlichen Freundlichkeit des Herrn Direktors Fr. Berwerth, wieder eine Stufe des Nephelins vom Vesuv<sup>1)</sup>, der aber diesmal zu stark hydratisiert war ( $H_2O = 1.79\%$ ), um aus den erhaltenen Ergebnissen irgendwelche sichere Schlüsse ziehen zu können. Übrigens konnte ich aus diesem Stück kaum 1 gr reines analytisches Material gewinnen, in welchem ich außer Wasser, nur die Alkalien und zwar:  $5.35\%$   $K_2O$  und  $14.44\%$   $Na_2O$  bestimmte. Wenn wir annehmen, daß auch dieser Nephelin  $2\%$   $CaO$  enthält, erhalten wir das Verhältnis  $K_2O : (Na_2O + CaO) = 1 : 4.6$ , d. h. ein demjenigen nahestehendes, welches wir in dem ersten Typus gefunden haben.

Herr Dr. Ferruccio Zambonini, Dozent an der Universität

<sup>1)</sup> Zettel: „1822. XX. 31. Mohs 3738. Vesuv bei Neapel“.

Neapel, besorgte mir mit außergewöhnlicher Liebenswürdigkeit frisches Material vom Vesuv. Durch seine freundliche Vermittlung gelangte ich in den Besitz von einigen nicht großen Bruchstücken von „Sanidinauswürflingen“, auf deren Oberfläche kleine Nephelinkriställchen saßen. Diese Kriställchen waren mehr als sonst in der Richtung der Hauptachse ausgezogen, stellten aber eine ganz gewöhnliche Kombination des Prismas mit dem basischen Pinakoid und schmalen Pyramidenflächen dar. Auf ihrer Oberfläche saßen kleine splitterartige Gebilde eines Minerals von der Werneritgruppe. Die Unterlage dagegen bildete ein Gemenge von Augit, Fuchsit und Sanidin. Dieses Material stammt — nach Zamboninis Mitteilung — „genau aus dem Teil der Monte Somma, welcher oberhalb San Sebastiano liegt“. Es gelang mir, aus diesem Material zirka 6 gr von fabrblosem, reinem Nephelinpulver, welches 0.5% in  $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure unlösliche Beimengungen und Einschlüsse enthielt, zu erhalten. Diese Verunreinigungen bestanden aus Sanidin, Augit, Fuchsit und einigen dunklen nicht näher bestimmbarern Körnern<sup>1)</sup>.

Glücklicherweise gehörte dieses Material, wie es sich herausstellte, dem anderen Typus des Nephelins vom Vesuv an, um welchen es sich eben handelte.

Zwei daran ausgeführte Analysen resultierten wie folgt:

|                                | I.     | II.      | Mittel       |
|--------------------------------|--------|----------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 43.33  | 43.35    | 43.34        |
| TiO <sub>2</sub>               | Spuren | Spuren   | —            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33.70  | 33.80    | 33.75        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.50   | 0.50     | 0.50         |
| CaO                            | 2.14   | 2.26     | 2.20         |
| MgO                            | 0.19   | 0.29     | 0.24         |
| K <sub>2</sub> O               | 4.41   | 4.27     | 4.34         |
| Na <sub>2</sub> O              | 15.71  | 15.62    | 15.66        |
| H <sub>2</sub> O               | 0.23   | (0.23)   | 0.23         |
| Cl                             | Spuren | (Spuren) | —            |
| SO <sub>3</sub>                | Kein   | (Kein)   | —            |
|                                |        |          | <hr/> 100.26 |

<sup>1)</sup> Unter den mir eingesandten Stücken fand sich eines von anderer Paragenese: ohne Augit und Fuchsit, sondern mit kleinen Dodekaëdern eines schwarzen Granats und mit dünntafeligem Nephelin. Um mögliche Komplikationen zu vermeiden, habe ich dieses Stück in die Analyse nicht miteingegeben.

Diese Zahlen halten sich in den Grenzen der von Scheerer und Rammelsberg erhaltenen Ergebnisse, nur mit Ausnahme von Siliciumdioxyd, dessen Quantum bei mir noch um 0.44% niedriger, als die niedrigste Zahl bei Rauff ist (vergl. Tabelle S. 981). Für mich ist es klar, daß diese Differenzen methodologischer Natur sind und daß alle drei verdienstvollen Forscher des Vesuv-Nephelins in bezug auf Siliciumdioxyd zu hohe Resultate erhalten haben.

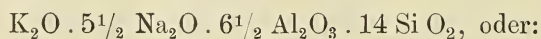
Die Molekularverhältnisse:

|                                |      |        |      |
|--------------------------------|------|--------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 7175 | 7175   | 2.15 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3302 | } 3333 | 1.—  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31   |        |      |
| CaO                            | 393  | } 3433 | 1.03 |
| MgO                            | 59   |        |      |
| K <sub>2</sub> O               | 460  |        |      |
| Na <sub>2</sub> O              | 2521 |        |      |

$$(K_2O + MgO) : (Na_2O + CaO) = 1 : 5.6$$

$$CaO : Na_2O = 1 : 6.5$$

Nehmen wir das Verhältnis von Natrium- und Kalziumoxyd zu Kalium- und Magnesiumoxyd gleich 5.5 an, so erhalten wir direkt die empirische Formel:



Da in den zwei oben angeführten Analysen die Bestimmungen von Siliciumdioxyd und Tonerde genügend übereinstimmen, so müssen wir das ermittelte Verhältnis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>) als Norm annehmen. Wir sehen also, daß sich dieser andere, wie es scheint, häufigere Typus des Vesuv-Nephelins von dem ersten durch einen größeren Gehalt an Siliciumdioxyd und ein anderes Verhältnis von Kalium zu Natrium unterscheidet. Diese Differenzen sind so bedeutend, daß sie durch Ungenauigkeit der Analyse oder durch Annahme fremder Beimengung nicht aufgeklärt werden können, sondern sie müssen eine tiefere Ursache haben, die wesentlich in der verschiedenartigen Zusammensetzung beider Verbindungen liegt. Beide Typen besitzen jedoch die gemeinsame Eigenschaft, daß sie



etwa 2% Kalzium- und 0·1 bis 0·3% Magnesiumoxyd enthalten, was wir als ein charakteristisches Kennzeichen der Nepheline vom Vesuv betrachten müssen. Rammelsberg (Handb., Supplement I, S. 172) war der Meinung, daß Kalzium und Magnesium „fremde“ Stoffe im Nephelin bilden, jedoch die Analysen von Scheerer, Rauff, Thugutt und von mir sprechen übereinstimmend dagegen.

Fassen wir die bisher erhaltenen Resultate zusammen. Auf Grund der geprüften analytischen Daten haben wir für die Eläolithe von Mariupol und Mias, wie auch für die Nepheline vom Vesuv folgende empirische Formeln aufgestellt.

Mariupol: 2 Typen.

1.  $K_2 Na_8 Al_{10} Si_{11} O_{42}$  (Analytiker: Morozewicz).
2.  $K_2 Na_9 Al_{11} Si_{12} O_{46}$  „ „

Mias: 2 Typen.

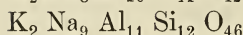
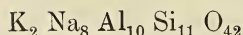
1.  $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$  (Morozewicz, Bromeis).
2.  $K_2 Na_9 Al_{11} Si_{12} O_{46}$  (Scheerer, Lemberg, Thugutt).

Vesuv: 2 Typen.

1.  $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$  (Thugutt, Morozewicz).
2.  $K_2 Na_{11} Al_{13} Si_{14} O_{54}$  (Scheerer, Rauff, Rammelsberg, Morozewicz).

Wie wir sehen, sind die Typen nicht ausschließlich an einen Fundort gebunden, sondern sie wiederholen sich, scheinbar unabhängig von den Entstehungsbedingungen und von dem äußeren Habitus: Mariupol und Mias, Mias und Vesuv haben je einen gemeinschaftlichen Typus. Unter diesen Typen können wir leicht zwei Reihen unterscheiden: die eine umfaßt die an Siliciumdioxyd reicheren Eläolithe und Nepheline — diese wollen wir die „normale“ Reihe nennen; zu der anderen gehören die an Siliciumdioxyd ärmeren Eläolithe und Nepheline und diese werden wir als die „basische“ Reihe bezeichnen. Dann können wir die obigen Formeln, wie folgt, zusammenstellen.

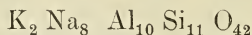
## I. Normale Reihe.



## II. Basische Reihe.

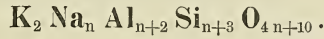


Die Existenz einer basischen Reihe wurde erst durch diese Arbeit konstatiert. Wie wir unten sehen werden, finden sich die basischen Nepheline verhältnismäßig selten, und ihre Kristallisation ist wahrscheinlich ein Ergebnis besonderer physikalisch-chemischer Bedingungen. Dagegen ist die normale Reihe zahlreicher und scheint überwiegend gesteinsbildende Nepheline zu umfassen. In dieser Reihe sehen wir an erster Stelle die empirische Formel von Thugutt, welcher diese Formel als einen allgemeinen und einzigen Ausdruck der chemischen Zusammensetzung aller Nepheline betrachtete. Daß dem aber nicht so ist, beweisen nicht nur die obigen Resultate. J. P. Iddings stellt in seinen „Rock minerals“ (New-York, 1906, S. 250) auf Grund einer Analyse von Harrington, die an einem vortrefflichen Material ausgeführt wurde („of very excellent material in the form of large crystals from Dunganton Township, Ontario“), eine empirische Formel des Nephelins  $\text{K}_2 \text{Na}_{10} \text{Al}_{12} \text{Si}_{13} \text{O}_{50}$  auf, welche eine vorzügliche Vervollkommenung unserer normalen Reihe ist. In der oben angegebenen Reihe besteht zwischen dem zweiten und dem dritten Gliede eine Lücke, welche eben von der Iddingschen Formel ausgefüllt wird. Stellen wir nun nochmals die auf diese Weise ergänzten vier empirischen Formeln des uns interessierenden Minerals zusammen:



Diese Reihe zeichnet sich in ihren engen Grenzen durch vollkommene Stetigkeit aus: die Zahl der Atome von Natrium, Aluminium und Silicium wächst stetig um 1 und die des Sauerstoffs um

4 Atome, angesichts der konstanten Zahl der Atome vom Kalium gleich 2. Wenn wir also das Verhältnis von Kalium zu Natrium kennen, so ist uns zugleich das Verhältnis von Aluminium zu Silicium und Sauerstoff bekannt, denn alle Glieder dieser Reihe lassen sich in eine allgemeine Formel fassen:



Bis nun haben wir absichtlich die Frage nach der Bedeutung und dem chemischen Charakter der Elemente, welche außer Sauerstoff, Silicium, Aluminium, Natrium und Kalium Bestandteile des Nephelins bilden, beiseite gelassen. Aber alle unsere Analysen haben stets die Anwesenheit von Eisenoxyd, Kalk, Wasser und manche auch kleine Mengen von Titandioxyd und Magnesiumoxyd nachgewiesen. Abgesehen von Titan, dessen vertretender Charakter in bezug auf Silicium allgemein anerkannt ist, werden wir ein wenig bei den übrigen Stoffen verweilen.

$\text{Fe}_2 \text{O}_3$ . Die Menge des Eisens ist in den oben analysierten Handstücken verschieden. Das Verhältnis vom Eisenoxyd zur Tonerde beträgt in runden Zahlen:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}_2 \text{O}_3 : \text{Al}_2 \text{O}_3 = 1 : 63; 1 : 75; 1 : 75; 1 : 108 & (\text{Mariupol}) \\ & 1 : 132 \quad (\text{Mias}) \\ & 1 : 106; 1 : 176 \quad (\text{Vesuv}). \end{array}$$

Das Eisen kann in diesem Falle nicht außerhalb der Nephelinsubstanz, von ihren Einschlüssen stammen, denn diese konnten sich nicht während der kurzen Zeitdauer der Auflösung in  $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure und des rasch verlaufenden Filtrierens zersetzt haben: wir haben auch gesehen, daß sogar das feinste Hämatitpulver dabei am Filter geblieben war. Wir müssen also annehmen, daß im Nephelin das Eisenoxyd in engen Grenzen die Tonerde vertritt. Dies folgt übrigens aus den Molekularverhältnissen, welche glatt ausfallen, insofern wir Eisenoxyd mit der Tonerde zu einer Einheit binden. Die Zersetzungs-Reaktionen des farblosen Nephelins vom Vesuv, die Thugutt kennen gelernt hat (a. a. O.), beweisen auch, daß das Eisen hier chemisch gebunden ist: es scheidet sich als Hydroxyd aus der Nephelinsubstanz aus, wenn diese bei Behandlung mit Kaliumkarbonat in Natrolithverbindungen und alkalische Aluminate übergeht.



**CaO.** Die größte Kalkmenge weisen die Nepheline vom Vesuv auf. Es fehlt aber auch in allen anderen genauer bekannten Eläolithen nicht. Das Verhältnis vom Kalzium zum Natrium bewegt sich in sehr weiten Grenzen:

$$\begin{array}{lcl} \text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 29; 1 : 47; 1 : 58; 1 : 144^1 & & \text{(Mariupol)} \\ & 1 : 46\frac{1}{2} & \text{(Mias)} \\ & 1 : 6\frac{1}{2}; 1 : 7 & \text{(Vesuv).} \end{array}$$

Was die Eläolithe von Mariupol betrifft, so ist bei diesen, wie ich bisher feststellen konnte, die Menge des Kalziumoxyds einfach von der in der allgemeinen Zusammensetzung des Mariupolits enthaltenen Kalkmenge abhängig. Hier mögen zwei Bestimmungen angeführt werden:

$$\begin{array}{lcl} \text{im Gestein } 0.54\% \text{ CaO, im Eläolith } 0.12\% \text{ CaO} \\ \text{„ „ } 1.10\% \text{ „ „ „ } 0.49\% \text{ „ } \end{array}$$

Alle Forscher sind darin einig, daß Kalzium im Nephelin die Rolle eines Vertreters des Natriums spielt, und ein vielsagender Beweis sind in dieser Hinsicht meine Analysen des Eläoliths von Mias und des Nephelins vom Vesuv der basischen Reihe. Sie unterscheiden sich nur dadurch, daß der erste auf 16.46%  $\text{Na}_2\text{O}$  nur 0.32%  $\text{CaO}$ , der andere dagegen auf 15.12%  $\text{Na}_2\text{O}$  sogar 1.97%  $\text{CaO}$  bei gleicher Menge Kalium enthält. Der vertretende Charakter des Kalziums in bezug auf Natrium kann also in den Eläolithen und Nephelinen keinem Zweifel unterliegen. Auf Grund dessen habe ich bei der Ableitung der Molekularverhältnisse stets das Kalziumoxyd mit dem Natriumoxyd gebunden.

**MgO.** Nur in den Nephelinen vom Vesuv wurde Magnesia in ein wenig größeren Mengen, von 0.1% bis 0.3%, mit Sicherheit konstatiert. Die älteren Bestimmungen der Magnesia in den Eläolithen (Analysen von Gmelin, Bromeis, Thiele), welche die Menge des Magnesiumoxyds auf 0.6%—0.8% angeben, erscheinen unwahrscheinlich. Die von mir ausgeführten Analysen des Nephelins vom Vesuv zeigen, daß Magnesia in sehr geringem Maße Kaliumoxyd ersetzt, und zwar schließe ich es daraus, daß ein an Kalium reicherer Nephelin (5.8%  $\text{K}_2\text{O}$ ) wenig Magnesia (0.07%  $\text{MgO}$ ) enthält, wäh-

<sup>1)</sup> Dieses Verhältnis habe ich meiner ersten Analyse des Eläoliths von Mariupol entnommen. (Tschermak's Min. Petr. Mitt. B. 21, S. 242).

rend sich in einem Nephelin, welcher nur 43%  $K_2O$  aufweist, bis 0·24%  $MgO$  findet. Angesichts dessen habe ich bei der Ableitung der Molekularverhältnisse der Nepheline vom Vesuv die Magnesia dem Kaliumoxyd zugerechnet. Dazu hat mich auch die bekannte Tendenz des Magnesiums, mit Kalium zusammengesetzte Verbindungen, wie Biotit, manche Chlorite und andere zu bilden, bewogen.

$H_2O$ . Die Mehrheit der Forscher, welche sich mit der Frage nach der Zusammensetzung des Nephelins befaßten, betrachtet das Wasser als einen sekundären, nicht wesentlichen Bestandteil und läßt ihn auch in der Molekularumrechnung außer acht. Nur Rauff nahm einen anderen Standpunkt ein, indem er dem Wasser die Rolle eines konstitutionellen Bestandteiles zuschrieb und die geringen Mengen, welche im Nephelin von Vesuv anwesend sind (0·12%—0·23%), bei der Ableitung der Formel berücksichtigte. Aber Rauff hatte nicht recht. Sein einziges Beweismittel war, daß das Wasser des Nephelins erst bei weißer Glut entflieht. Dazu können wir bemerken, daß sich „Wasser“ dieser Art (eigentlich Verlust in der Glühhitze) und in so geringen Mengen in allen „frischen“ Verbindungen, welche wir doch allgemein als wasserfrei, wie Sanidin, Albit u. dgl. betrachten, finden wird.

In diesem Sinne ist auch der Nephelin eine wasserfreie Verbindung, aber insofern uns bekannt ist, unterliegt er leichter als andere alkalische Alumosilikate dem Hydratisationsprozeß. Tatsächlich enthalten scheinbar ganz frische Eläolithe, welche unter dem Mikroskope keine Neubildungen aufweisen, eine verhältnismäßig bedeutende Menge Wasser, welche bei den Eläolithen von Mariupol sogar bis 0·9% stieg, dagegen in den Eläolithen von Mias bis auf 0·18% und in den Nephelinen vom Vesuv auf 0·13%, eventuell 0·23% sank.

Der chemische Charakter dieser Hydratisation ist uns wenig bekannt. Wie aus dem oben angeführten Versuche (S. 975) zu ersehen ist, wirkt destilliertes Wasser unter normalem Druck ziemlich energisch auf den Eläolith ein, indem es aus ihm überwiegend die Alkalien auszieht. Nach den Versuchen von Thugutt (a. a. O. S. 587), laugt destilliertes Wasser bei 220°C, also unter Druck, aus dem Eläolith von Mias überwiegend Natriumoxyd und Tonerde aus, und zwar in einem Verhältnis, das ungefähr dem Natriumaluminat entspricht, und bindet sich gleichzeitig mit dem Rückstand, der in die Lösung nicht übergegangen ist. Wenn auch in der Natur der Hydratisationsvorgang in derselben Richtung verläuft, so sollte er nicht

das Verhältnis der Alkalien zur Tonerde beträchtlich beeinflussen. In der Tat weisen die oben untersuchten Eläolithe und Nepheline ganz unabhängig davon, ob sie weniger oder mehr hydratisiert sind, mit großer Genauigkeit ein konstantes Verhältnis der Summe der Alkalien zur Tonerde ( $= 1$ ) auf. Der Hydratisationsprozeß des Nephelins ist also überhaupt additiver und nicht vertretender Natur; praktisch genommen, stört er, wenigstens anfangs, das fundamentale Verhältnis zwischen den Alkalien und der Tonerde nicht. Was das Verhältnis von dieser letzteren zu Siliciumdioxid betrifft, sollte es sich bei so aufgefaßter Hydratisation zu gunsten des Siliciumdioxids ändern. Aber in dieser Hinsicht geben die Analysen keine deutlichen Fingerzeige, obwohl unsere „normalen“ Eläolithe, welche stets von 0.5% bis 1%  $H_2O$  enthalten, infolgedessen an Siliciumdioxid nicht ärmer werden. Es findet eher das Gegenteil statt. Jedenfalls sind die Veränderungen, welche eine Hydratisation, die 1% nicht übersteigt, hervorruft, in den Molekularverhältnissen des Eläoliths so unbedeutend, daß die Ursprünglichkeit dieser Verhältnisse in beträchtlicher Weise nicht beeinflußt werden kann. Daher habe ich auch bei der Ableitung der Molekularverhältnisse von der Position „ $H_2O$ “ stets abgesehen.

#### Kritische Übersicht der Analysen des Nephelins von anderen Fundorten.

Bevor wir zu der Frage nach der Interpretierung der oben auf induktivem Wege abgeleiteten empirischen Formeln des Nephelins übergehen, müssen wir das auch andere Fundorte betreffende und bis nun unberücksichtigt gelassene Analysen-Material betrachten und es mit den an den Eläolithen von Mariupol und Mias, wie auch an den Nephelinen vom Vesuv erhaltenen Ergebnissen vergleichen. Man kann im vorhinein schließen, daß dieser Vergleich nicht genau sein kann: erstens weil die zusammengestellten Analysen aus methodologischen Gründen keinen gleichen Wert haben, und zweitens weil sie an einem Materiale von verschiedener Reinheit ausgeführt wurden. Den Vorzug werden wir den von einem oder mehreren Analytikern geprüften Analysen geben; Analysen, welche bedeutend mehr als 1% Wasser aufweisen, werden wir als unsicher betrachten; den aus letzter Zeit stammenden Arbeiten werden wir caeteris paribus größeres Vertrauen entgegenbringen als den



älteren, da die Genauigkeit der heute angewandten Methoden größer ist.

Da das Verhältnis von der Summe der ein- und zweiwertigen Basen zur Tonerde festgestellt und gleich 1 ist, so ist dessen Nachprüfung überflüssig; auch die Berechnung des Verhältnisses der Tonerde zu Siliciumdioxyd ist angesichts der unsicheren älteren Methode der Kieselsäure-Bestimmung auch nutzlos; übrigens ist diese Rechnung, was die älteren Analysen betrifft, von Rammelsberg ausgeführt worden. Die Eläolithe und Nepheline, welche ungefähr 43·5%  $\text{SiO}_2$  enthalten, werden wir direkt zur normalen und andere mit zirka 42·5% Siliciumdioxyd zur basischen Reihe zählen. Dafür werden wir überall das Verhältnis vom Kaliumoxyd zur Summe von Natrium- und Kalziumoxyden angeben, welches Rammelsberg, der den Kalk als einen fremden Gemengteil betrachtet, unberücksichtigt läßt.

Wir beginnen mit Süd-Norwegen, wo die Eläolithe am frühesten gefunden wurden.

#### Norwegen.

a) Fredriksvärn. Außer den ältesten Analysen von Klaproth und C. G. Gmelin haben wir drei Analysen von Scheerer und eine von Francis (Pogg. Ann. 49, S. 361 u. 363). Die Analyse von Francis, welche weniger genau ist, werden wir nicht berücksichtigen. In der grünen Varietät des Eläoliths fand Scheerer durchschnittlich:

$$5\cdot66\% \text{ K}_2\text{O} : (15\cdot71\% \text{ Na}_2\text{O} + 0\cdot34\% \text{ CaO}) = 1 : 4\cdot3$$

(Molekularverhältnis).

Die Menge des Natriums scheint ein wenig zu klein zu sein. In der braunen Abart:

$$5\cdot02\% \text{ K}_2\text{O} : 16\cdot09\% \text{ Na}_2\text{O} = 1 : 4\cdot9$$

Dasselbe Verhältnis ergibt sich auch aus der Analyse von Thiele (ebda., 119, S. 151):

$$5\cdot01\% \text{ K}_2\text{O} : (15\cdot23\% \text{ Na}_2\text{O} + 0\cdot87\% \text{ CaO}) = 1 : 4\cdot9$$

Die Analyse von Lemberg (Zeitschr. d. d. geol. Gesell., 28, S. 603) gibt ein mehr abgerundetes Verhältnis:

$$5\cdot06\% \text{ K}_2\text{O} : 16\cdot36\% \text{ Na}_2\text{O} = 1 : 5.$$

b) Brevig. Zwei Analysen von Scheerer (a. a. O. S. 360) geben:

$$5\cdot17\% \text{ K}_2\text{O} : (15\cdot71\% \text{ Na}_2\text{O} + 0\cdot28\% \text{ CaO}) = 1 : 4\cdot7.$$

c) Løven. Langesundsfjord. Verfassers Analyse (Tscherm. Min. Petr. Mitt., B. 18, S. 145):

$$5.50\% \text{ K}_2\text{O} : (15.69\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.45\% \text{ CaO}) = 1 : 4.5.$$

Alle Eläolithe von Norwegen gehören der normalen Reihe an, wobei das Verhältnis von Kaliumoxyd zu Natrium- und Kalziumoxyd in den einen 1:4.5 oder fast soviel (Løven, Brevig, Fredriksvärn, die grüne Varietät), in den anderen 1:5 oder fast soviel beträgt (Fredriksvärn, die braune Abart). Die norwegischen Eläolithe reihen sich also ganz in den Grenzen der oben abgeleiteten Typen ein.

Kola. Iiwaara; Eläolith aus dem Ijolith (Thugutt, N. Jahrb. f. Min., B.-B. IX, S. 586).

$$5.65\% \text{ K}_2\text{O} : (16.49\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.21\% \text{ CaO}) = 1 : 4.5.$$

Süd-Grönland, Kreis Julianehaab, Kangerdluarsuk (J. Lorenzen, Refer. N. J. 1883, II., S. 20).

Hier haben wir zwei Analysen, und zwar von einem Kristall und einem derben Stück:

a) Das Kristall enthält 43.39% SiO<sub>2</sub> und

$$5.62\% \text{ K}_2\text{O} : (16.52\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.70\% \text{ CaO}) = 1 : 4.7$$

b) Das derbe Stück hat auf 41.87% SiO<sub>2</sub> und 0.94% H<sub>2</sub>O:

$$6.68\% \text{ K}_2\text{O} : (15.03\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.47\% \text{ CaO}) = 1 : 3.5 (?).$$

Die zweite Analyse ist trotz ihrer Auffälligkeit nicht geprüft worden. Ist sie richtig, so haben wir hier mit einem „basischen“ Eläolith von ganz ausnahmsweisem Verhältnis des Kaliumoxyds zu Natrium- und Kalziumoxyd zu tun. Die Analyse des Kristalls würde dagegen zur normalen Reihe gehören. Das Verhältnis  $\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$  beträgt annähernd 1:4.5.

Die nordamerikanischen Eläolithe.

a) Magnet Cove (Smith and Brush, Am. Journ. of. Sc. 1853, B. 16, S. 371; Zit. nach Hintze, Handb., S. 868):

$$5.91\% \text{ K}_2\text{O} : (15.61\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.66\% \text{ CaO}) = 1 : 4.2$$

b) Salem. Mass. (Kimball, Am. Journ. of. Sc., 1860, B. 29, S. 65; Hintze, Handb., S. 868):

$$5.50\% \text{ K}_2\text{O} : (16.43\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.40\% \text{ CaO}) = 1 : 4.7.$$

Nach einer Analyse von Balch (Dana, Miner. 1868, S. 328) gibt der Eläolith von Salem:

$$5.09\% \text{ K}_2\text{O} : (17.02\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.59\% \text{ CaO}) = 1 : 5.1$$

c) Litchfield (F. W. Clarke, Am. Journ. of. Sc. 1886, B. 31, S. 268):

$$4.55\% \text{ K}_2\text{O} : 16.62\% \text{ Na}_2\text{O} = 1 : 5.5.$$

d) Township of Dunganton (B. J. Harrington, daselbst, 1894, B. 48, S. 10; vergl. auch „Rockminerals“ von Iddings, S. 250):

$$5.40\% \text{ K}_2\text{O} : (16.94\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.16\% \text{ CaO}) = 1 : 5.1.$$

Wie wir sehen, gehören oder nähern sich die nordamerikanischen Eläolithe den drei Typen der normalen Reihe:

$$\text{K}_2\text{O} : (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) = 1 : 4 \text{ (Magnet Cove)}, 1 : 5 \text{ (Salem, Dunganton)} \\ 1 : 5\frac{1}{2} \text{ (Litchfield)}.$$

Wenden wir uns nun wieder europäischen Nephelinen zu und beginnen vorerst mit den deutschen.

a) Katzenbuckel (Odenwald). Hier gibt es zwei Analysen von L. Gmelin und Scheerer, welche sich auf das aus dem Nephelinit stammende Material beziehen. Gmelin fand aber infolge eines methodologischen Fehlers, der ihm von Scheerer nachgewiesen wurde (a. a. O. S. 369), zu viel Kalium (7.65%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Das eigentliche Verhältnis der Basen ist nach Scheerer:

$$5.60\% \text{ K}_2\text{O} : (15.83\% \text{ Na}_2\text{O} + 0.84\% \text{ CaO}) = 1 : 4.5.$$

b) Meiches (Vogelsberg). Es liegt hier nur eine Analyse der Nephelinkristalle vor, welche in den Hohlräumen eines untersuchten „Nephelindolerits“ saßen (A. Knop, N. J. f. Min. 1865, S. 686). Auffallend ist die anormal große Menge von Siliciumdioxid (47.09%!), was der Verfasser durch „Verunreinigung der Substanz“ erklärt. Die Trennung der Alkalien erweckt auch kein Zutrauen, da die Analyse zu viel Kaliumoxyd ergeben hat. Die Summe der Ergebnisse der Analyse, ohne Wasser, dessen Menge nicht angegeben wird, beträgt 100.78. Aus den von Knop erhaltenen Zahlen ließe sich ein Verhältnis ableiten:

$$6.80\% \text{ K}_2\text{O} : (13.38\% \text{ Na}_2\text{O} + 1.05\% \text{ CaO}) = 1 : 3.3 (?)$$

Diese Analyse müßte notwendig einer Prüfung unterzogen werden.



c) Löbauer Berg (Sachsen). Heidenpriem hat ein aus einem „Nephelinfels“ mechanisch ausgewähltes Material analysiert. (Zeitschrift d. d. geol. Gesell. 1850, B. II, S. 150). Nur eine Analyse liegt vor und diese weist die größte jemals in einem Nephelin gefundene Kalkmenge (3·55%) auf. Der Verfasser selbst macht darauf aufmerksam und behauptet, daß das überschüssige Kalziumoxyd aus dem beigemengten Apatit herrühre (Phosphorsäureanhydrid in der Tonerde). Da aber diese Beimengung nicht quantitativ bestimmt wurde, so ist eine genaue Berechnung des Verhältnisses unmöglich. Die von Heidenpriem angegebenen Zahlen führen zum Verhältnis:

$$5\cdot03\% \text{ K}_2\text{O} : (14\cdot13\% \text{ Na}_2\text{O} + 3\cdot5\% \text{ CaO}) = 1 : 5\cdot2 \text{ (?)}$$

Die Analyse von Thugutt (Abhandl. der Krak. Ak., 1899, B. 39, S. 96) ist auch an einem weder besonders frischen (1·59% H<sub>2</sub>O) noch reinen (eine Beimengung von Apatit) Material ausgeführt worden, was der Analytiker selbst hervorhebt. Infolgedessen ist das unten angegebene Verhältnis wieder unsicher:

$$4\cdot49\% \text{ K}_2\text{O} : (14\cdot24\% \text{ Na}_2\text{O} + 2\cdot50\% \text{ CaO}) = 1 : 5\cdot7 \text{ (?)}$$

Die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des Löbauer Nephelins ist also noch offen.

Siebenbürgen. Ditró (Anton Koch, N. Jahrb. f. Min. B.-B. I. 1881, S. 143). Das Material ist aus einem „möglichst reinen Eläolith“ gewählt. Nach zwei nicht vollständigen Analysen von Fr. Koch beträgt der Glühverlust 2·11%, die Bestimmung der Tonerde dagegen erscheint sehr zweifelhaft (29·41%!). Da nun auch die Alkalien nur einmal bestimmt worden sind, so ist das unten angegebene Verhältnis nicht sicher:

$$6\cdot84\% \text{ K}_2\text{O} : (14\cdot36\% \text{ Na}_2\text{O} + 1\cdot69\% \text{ CaO}) = 1 : 3\cdot6 \text{ (?)}$$

Eine Nachprüfung der Zusammensetzung des Nephelins von Ditró durch einen geschickten Analytiker wäre auch erwünscht.

Portugal. Serra de Monchique. Schreibner, Quart. Journ. geol. Soc. 1879, B. I, S. 42; Hintze, a. a. O. S. 867). Eläolith aus dem Foyait, der 0·13% SO<sub>3</sub> enthält:

$$(4\cdot34\% \text{ K}_2\text{O} + 0\cdot09\% \text{ MgO}) : (15\cdot26\% \text{ Na}_2\text{O} + 0\cdot40\% \text{ CaO}) = 1 : 5\cdot2$$

Schließlich haben wir noch zwei überaus eigentümliche Analysen, welche sehr auffallend von allen anderen bekannten Analysen des Nephelins abweichen und die wir nur der Vollständigkeit der Übersicht halber anführen. Sie weisen die niedrigste Menge von Kalium auf, die jemals in Nephelinen gefunden wurde.

Frankreich. Denise près la ville du Puy, Haute Loire. Weiße Nephelinkörner in Oligoklasblöcken, die im Basalt sitzen (Jannettaz, Bull. soc. min. Fran., 1882, B. 5, S. 323). Das spezifische Gewicht dieses Nephelins soll 2·71 betragen, was ganz unwahrscheinlich ist. Jannettaz erhielt:

$$0\cdot90\% \text{ K}_2\text{O} : (18\cdot61\% \text{ Na}_2\text{O} + 1\cdot50\% \text{ CaO}) = 1 : 34 \text{ (!?)}$$

Trotz so unerwarteten Resultaten unterläßt der Verfasser die weitere Nachprüfung und hält sie merkwürdigerweise für ganz normal. „C'est la composition ordinaire de néphelines et élaolites“. Wir können diesem Schlusse nicht beistimmen und halten die Analyse von Jannettaz für sehr unsicher und deren Prüfung für unentbehrlich. (Die Summe der Analyse beträgt 98·49% und die Tonerde gab aus derselben Flüssigkeit einmal 34·1% und ein andermal 32·9%).

Sibirien. Die Graphitgrube von Maryinsk, westlich von Bajkal. Kokscharow führt in seinen „Materialien zur Mineralogie Rußlands“ (Petersburg, 1858, T. 3, S. 93, russische Ausgabe) eine von P. Puzyrewskij ausgeführte Analyse eines dortigen Eläoliths an. Dies Mineral von grünlicher Farbe ist ein Bestandteil des Syenits, welcher unter anderen auch Cancrinit und Graphit enthält. Aus dieser Analyse soll es sich ergeben, daß

$$1\cdot48\% \text{ K}_2\text{O} : (21\cdot80\% \text{ Na}_2\text{O} + 1\cdot15\% \text{ CaO}) = 1 : 24 \text{ (!?)}$$

Außer dem enorm niedrigen Gehalte an Kaliumoxyd, ergibt diese Analyse ein zu hohes Quantum Kieselsäure (44·95%) und ein zu niedriges von Tonerde (30·29%). Das auf Grund der Analyse von Puzyrewskij abgeleitete Verhältnis von Kaliumoxyd zu Natrium- und Kalziumoxyden, welches schon ohnehin zweifelhaft erscheint, wird ganz unmöglich, seitdem wir wissen, daß die Eläolithsyenite dieser Ortschaft in ihrer summarischen Zusammensetzung nach W. F. Alexejew, 5·29%  $\text{K}_2\text{O}$  und 5·97%  $\text{Na}_2\text{O}$  enthalten. Aus dem Magma von solchem Gehalte an Kalium konnte sich ein Eläolith, der nur 1·48%  $\text{K}_2\text{O}$  aufweist, nicht ausscheiden (L. Jaczewski: Geol.

Forschungen längs der Sibir. Eisenb. Heft 11, Petersburg, 1899, russisch).

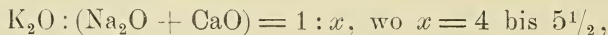
Von den beiden letzten Analysen werden wir aus oben angeführten Gründen in der weiteren Besprechung absehen. Mit gewissem Vorbehalt werden wir hier die drei Analysen, welche wir zwar als zweifelhaft und einer Prüfung bedürftig erkannt haben, einbeziehen, da sie uns insofern als wahrscheinlich vorkommen, da sie mit der Gesamtheit der oben erhaltenen Resultate nicht im Widerspruch stehen. Das sind die Analysen, in denen das Verhältnis von Kaliumoxyd zur Summe von Natrium- und Kalziumoxyden gleich oder fast 1 : 3·5 ist: einer der grönländischen Eläolithe (1 : 3·5), Nephelin von Meiches (1 : 3·3) und Eläolith von Ditró (1 : 3·6). Der erste von diesen sollte, insofern die Analyse von Lorenzen den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, zur basischen und die zwei anderen, mit demselben Vorbehalt, zur normalen Reihe eingerechnet werden. Die Formel eines normalen Nephelins mit dem Verhältnis  $K_2O : Na_2O = 1 : 3·5$  läßt sich auf Grund der allgemeinen Formel (S. 987) voraussehen und hat die Gestalt:



Aus der obigen Übersicht können wir zwei Schlüsse ziehen:

1) die überwiegende Mehrzahl der gesteinsbildenden Nepheline gehört zur „normalen“ Reihe;

2) alle sicheren Analysen des Nephelins deuten auf Anwesenheit von Kaliumoxyd hin, dessen Gehalt ungefähr 5% beträgt und in den engen Grenzen von  $4\frac{1}{2}\%$  bis  $6\frac{1}{2}\%$  schwankt. Das Verhältnis von Kaliumoxyd zu Natrium- und Kalziumoxyden überschreitet in guten Analysen nicht die Norm, welche in der Gleichung



enthalten ist. Nur in drei zweifelhaften oder prüfungsbedürftigen Analysen ist  $x$  gleich oder fast gleich  $3\frac{1}{2}$ .

Dieser zweite Schluß ist von sehr weittragender Bedeutung. Er beweist, daß dem Kalium im Nephelin keineswegs die Rolle eines zufälligen, das Natrium ersetzenden Bestandteiles, wie man es sehr oft annimmt, zugeschrieben werden kann, sondern daß es eine tiefere, eine konstitutionelle Bedeutung hat. Wir finden es hier stets, ganz unabhängig von den genetischen Umständen. Es befindet sich



sowohl in den Eläolithen der Tiefengesteine, wie in den Nephelinen der Ergußgesteine oder in den „Vesuv-Auswürflingen“. Das ist eine kennzeichnende Tatsache, daß sich aus den Magmen, welche sich bezüglich der Alkalien bedeutend voneinander unterscheiden, Nepheline von gleichem oder fast gleichem Verhältnis der alkalischen Metalle abscheiden. Einen und denselben Typus des Eläoliths finden wir sowohl in den Miasciten, die an Natrium nicht besonders reich sind, wie in den Mariupoliten — den an Natrium reichsten Syenitgesteinen.

In den Miasciten haben wir durchschnittlich <sup>1)</sup>: 5·7% K<sub>2</sub>O, 7·5% Na<sub>2</sub>O  
in dem körnigen Mariupolit <sup>2)</sup>: 0·79% „ 11·77% „  
„ „ porphyrartigen Mariupolit: 2·12% „ 12·00% „

Die entsprechenden Molekularverhältnisse betragen:

$$\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2; 1 : 24; 1 : 10.$$

Trotz bedeutenden Differenzen zwischen den Alkalien scheidet sich in allen drei Fällen der Eläolith eines und desselben Typus vom Verhältnis  $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 4\frac{1}{2}$  aus. Das wäre nun ganz ausgeschlossen, wenn Kalium hier die Rolle eines mit Natrium „isomorphen“ Grundstoffes übernehmen, es nur ersetzen sollte. Denn auf Grund des Gesetzes der chemischen Massenwirkung müßten aus dem Mariupolit Nepheline auskristallisieren, welche viel mehr Natrium als die Nepheline von Mias enthalten müßten. Indessen verhält sich die Sache anders. In dem körnigen Mariupolit, welcher überhaupt nur 0·79% K<sub>2</sub>O enthält, kommt ein Eläolith mit 5·40% K<sub>2</sub>O vor; dieser Prozentsatz ist selbstverständlich unentbehrlich nötig, damit hier dieses Mineral überhaupt entstehen könnte. Denn wenn es sich anders verhielte, so könnte doch in einem Magma von solcher Beschaffenheit sehr wohl ein reiner Natriumeläolith entstehen, und das Kalium könnte entweder in das Albitmolekül übergehen, oder ein selbstständiges Orthoklas- oder Mikroklinmolekül bilden: es würde sich nur um Übergang des Kaliums aus dem Nephelin in den Albit, und des Natriums aus dem Albit in den Nephelin handeln.

Es gibt also keinen gesteinbildenden Nephelin ohne Kalium!

<sup>1)</sup> A. Karpinsky. Guide, VII congr. intern., Petersburg 1907, V, S. 22.

<sup>2)</sup> J. Morozewicz. T. M. P. M., B. 21, S. 243.

Das beweisen auch in ganz entscheidender Weise die Untersuchungen von Gebrüdern Friedl (Bull. min. Fran. 1890, B. 13, S. 129). Diese Gelehrten haben Muscovit einmal mit Natronlauge bei 500° (in einer mit Platin ausgelegten Stahlröhre) behandelt und erhielten einen Nephelin, in welchem 7·41% K<sub>2</sub>O und 16·74% Na<sub>2</sub>O gefunden wurde; als sie nochmals Muscovit unter gleichen Bedingungen mit Kalilauge behandelten, erhielten sie auch einen Nephelin, in welchem 9·6% K<sub>2</sub>O und 13·2% Na<sub>2</sub>O bestimmt wurde, obzwar hier die Kalilauge nur einen 2%-igen Zusatz von Natriumhydroxyd enthielt. Wenn auch die Analysen dieser Produkte nicht ganz genau sein können, da sie an sehr kleinen Mengen ausgeführt wurden (0·4306 gr, eventuell 0·2029 gr), so unterliegt es dennoch keinem Zweifel, daß in die Produkte der Gebr. Friedl in beiden Fällen ziemlich gleiche Mengen von Kalium und Natrium übergegangen sind. Im Falle einer isomorphen Vertretung beider Elemente wäre ein solches Resultat unwahrscheinlich: denn im ersten Falle müßte hauptsächlich oder ausschließlich eine Natriumverbindung, im zweiten — eine Kaliumverbindung entstehen.

Auf die besondere Stellung des Kaliums in der chemischen Struktur des Nephelins deuten auch seine Zersetzungsprodukte hin. Thugutt weist in einem interessanten Studium über Zeagonit (Abhandl. d. Krak. Ak. 1899, B. 39, S. 92) nach, daß dieses Mineral nichts anderes, als nur ein Hydratisationsprodukt des Nephelins ist, dessen Natrium fast ganz durch Kalzium verdrängt worden, während Kalium unversehrt geblieben ist. Das Kalium muß im Nephelin anders gebunden sein als das Natrium, wenn es sich so verschieden bei der Zersetzungsreaktion verhält. Es kann also hier nicht von einem Isomorphismus der Alkalimetalle die Rede sein: auf Grund der bekannten Verhältnisse müssen wir sie eher in besonderen Molekular-komplexen, welche das komplizierte Nephelinmolekül bilden, unterbringen. Schließlich müssen wir noch hier die allgemeine Eigenschaft der in Rede stehenden Alkalimetalle hervorheben, welche auf ihrer Neigung, stöchiometrisch bestimmte Doppelsalze zu bilden, beruht. Die wichtigsten Beispiele dieser Art sind: das sogenannte Seignette-Salz (C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> O<sub>6</sub> Na K · 4 H<sub>2</sub>O) und der jüngst genau erforschte Glaserit: (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> K<sub>3</sub> Na = 3 K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> · Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Über den letzteren sieh die interessanten Beobachtungen von R. Nacken. N. Jahrb. 1907, B.-B. 24, S. 56—62.

### Interpretation der abgeleiteten empirischen Formeln.

Wie bekannt, gehört der Nephelin zu einer großen und wichtigen Gruppe der Mineralien, welche in chemischer Sprache als Alumosilikate bezeichnet werden. Das sind entweder Salze der wirklich bekannten, oder nur hypothetischen komplexen <sup>1)</sup> Alumokieselsäuren:

|                        |                      |               |
|------------------------|----------------------|---------------|
| $H_2 Al_2 Si_2 O_8$    | Alumo-di-kieselsäure |               |
| $H_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ | „ tri- „             |               |
| $H_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ | „ tetra- „           |               |
| $H_2 Al_2 Si_5 O_{14}$ | „ penta „            |               |
| $H_2 Al_2 Si_6 O_{16}$ | „ hexa- „            | <sup>2)</sup> |

u. s. w.; allgemein:

$H_2 Al_2 Si_n O_{2n+4}$ , wo  $n = 2, 3, 4, 5, 6$  (am häufigsten) <sup>3)</sup>.

Das erste, zweite und dritte Glied dieser Reihe sind uns direkt in Form von Kaolin (Nakrit), Cimolit <sup>4)</sup>, Pyrophyllit, andere dagegen nur in Salzen bekannt. Am häufigsten sind die Salze von Natrium, Kalium, Kalium und Natrium, Natrium und Kalzium und von Kalzium.

Die Nepheline sind Alumosilikate, welche unmittelbar keiner von den oben angeführten Säuren entsprechen. Jedoch ein einfacher Vergleich zeigt, daß die Verbindungen, deren empirische Formeln wir oben abgeleitet haben, eine Mittelstellung zwischen den Salzen der Alumo-di-kieselsäure und den Salzen der Alumo-tri-kieselsäure einnehmen. Setzen wir voraus, daß das Kalium der Nepheline in Form eines Alumotrisilikates gebunden ist, so sehen wir, daß das Natrium zu einem Aluminosilikat gehören muß, und dann nehmen unsere Formeln folgenden Ausdruck an:

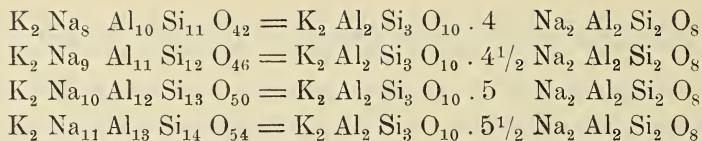
<sup>1)</sup> Ihre komplexe Natur tritt deutlich in den Reaktionen hervor: so wird z. B. Kaolin bei Behandlung mit verdünnten alkalischen Lösungen nicht zersetzt und scheidet kein Aluminiumhydroxyd aus, sondern er gibt kristallinische Salzverbindungen, indem Na oder K den Wasserstoff ersetzen. Daher müssen wir im Kaolin die Ionen  $H_2$  und  $(Al_2 Si_2 O_8)''$  annehmen.

<sup>2)</sup> Eine entsprechende chemische Terminologie der Salzverbindungen ist: Aluminosilikat von Natrium, Alumo-tri-silikat von Kalium, Alumo-hexa-silikat von Natrium (Albit) u. s. w.

<sup>3)</sup> Vergleiche die abweichende Ansicht von Wernadskij (Zeitschr. f. Krist., 1901, B. 34, S. 51).

<sup>4)</sup> Sieh: T. M. P. M., B. 22, S. 101; Scharizer, Jahrb. d. k. k. Reichsanst. B. 32, S. 491; Smirnow, Zeitschr. f. Krist., B. 43, S. 345.





Die Nepheline seien also Doppelverbindungen von dem Alumosilikat von Natrium mit dem Alumotrisilikat von Kalium. Das erste von diesen Alumosilikaten ist in Sodalithen, Noseanen und anderen anwesend, das andere entspricht einem wasserfreien Natrolith.

Eine solche Auslegung stimmt vor allem mit den von Thugutt entdeckten und bearbeiteten chemischen Reaktionen des Nephelins überein, was wir schon in der Einleitung (S. 961) erwähnt haben. Hier wollen wir noch bemerken, daß dieselbe Reaktion der Spaltung des Nephelins in „Kaliumnatrolith“ und in ein alkalisches Aluminat durch Einwirkung des destillierten Wassers bei 200° stattfindet und daß sie trotz ihrem mehr komplizierten Charakter außer den obigen Produkten noch Nebenprodukte gibt, die dem Muscovit nahe stehen (a. a. O. S. 587). Diese gewichtige Reaktion wirft viel Licht auf die chemische Konstitution des Nephelins, auf die Stellung der Tonerde, von der wenigstens ein Drittel deutlich den Charakter einer Säure zeigt, und sie gestattet es, Schlüsse auf das Minimum des Molekulargewichtes des Nephelins zu ziehen u. s. w. Wir wollen uns hier nicht auf eine ausführliche Besprechung der von unserem Thema weiter abliegenden Fragen, welche ohnehin weitere Untersuchungen zur Aufklärung erfordern, einlassen. Wir stellen nur fest, daß die Reaktion von Thugutt die Annahme einer „Natrolithgruppe“ in komplizierten Nephelinmolekül vom chemischen Standpunkte begründet. Ungelöst bleibt aber die andere für uns wichtige Frage, ob wirklich Kalium (nicht Natrium) mit dieser Gruppe gebunden ist? Die Antwort auf diese Frage gibt uns erst die Natur in den Pseudomorphosen von Zeagonit nach Nephelin. Thugutt, dem wir auch diese Aufklärung verdanken, weist nach, daß Zeagonit ( $8 \text{Ca Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 55 \text{H}_2\text{O}$ ) ein hydratisierter Nephelin sei, dessen Natrium durch Kalzium ersetzt worden ist, während Kalium keine Änderung erlitten hat. Außer dem Substitutionsvorgange mußte auch hier, wie Thugutt annimmt, eine Reaktion der teilweisen Abspaltung des Natriumaluminats von Natriumalumosilikat stattgefunden haben. Dieser Umstand verdient umsomehr Beachtung, da in der Natur Alumosilikate von Kalzium und Kalium zu Seltenheiten gehören.

Wenn das Natrium durch Kalium isomorph vertreten werden könnte, so müßte das Kalium in derselben Weise durch das Kalzium verdrängt werden.

Der oberwähnte Spaltungsvorgang von Natriumalumodisilikat in Alumotrisilikat und Aluminat wurde mehrmals in der Natur konstatiert. Zu den häufigsten Spaltungsprodukten des Eläoliths gehören, wie bekannt, Natrolith in Verbindung mit Diaspor, Hydrargillit u. a. (Sieh darüber bei Thugutt, a. a. O. S. 609, wo auch die Literatur über diesen Gegenstand angegeben ist).

Da aber der Mechanismus der Abspaltung der Tonerde vom Nephelin noch nicht ganz aufgeklärt ist, so wollen wir uns mit dieser Frage bei anderer Gelegenheit befassen, das im Nephelin anwesende Natriumalumodisilikat als ein Ganzes, ein alumodikieselsaures („kaolinsaures“) Salz, betrachten und in der empirischen Formel nur zwei Molekulargruppen: eine „Natrolithgruppe“ ( $K_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ ) und eine „Sodalithgruppe“ ( $Na_2 Al_2 Si_2 O_8$ ) berücksichtigen.

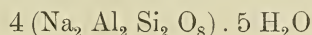
Diese zwei Gruppen vereinigen sich zu Doppelverbindungen nach den Verhältnissen  $1:4$ ,  $1:4\frac{1}{2}$ ,  $1:5$ ,  $1:5\frac{1}{2}$ , welche sich von den besten geprüften Analysen ableiten lassen. Diese Verbindungen bezeichnen wir mit dem Sammelnamen „Nephelin“.

Die in dem Nephelin dominierende Alumodisilikat-(Sodalith)-Gruppe ist an und für sich in der Natur im wasserfreien Zustande nicht bestimmt bekannt, aber sie ist im Kaolin, in den Sodalithen, im Nosean, Häüyn, Cancrinit und wahrscheinlich auch in vielen anderen Verbindungen anwesend. Sie ist also ein „Radikal“, welches sich durch seine stark ausgeprägte Neigung auszeichnet, mit anderen, oft sehr von ihm abweichenden Molekülkomplexen in Verbindung zu treten. In der Mineralogie kennen wir zahlreiche Doppelverbindungen dieser Art, wie der eben erwähnte Sodalith, Nosean, Häüyn, Davyn, Cancrinit. Alle lassen sich durch das empirische Schema:



ausdrücken, in welchem  $R = NaCl, Na_2 SO_4, Ca CO_3$  oder eine Mischung dieser Salze bezeichnet;  $n$  ist stets größer als 1.

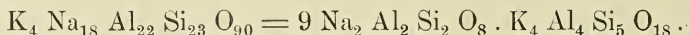
Außerdem haben Lemberg und Thugutt (Studien, S. 13) durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Kaolin bei  $220^\circ C$ . ein rhombisch kristallisierendes „Natriumnephelinhydrat“:



erhalten. Von dieser Verbindung ausgehend, gelang es Thugutt etwa 30 Verbindungen auf nassem Wege darzustellen, in welchen  $R = \text{Na Br, Na J, Na ClO}_3, \text{Na}_2 \text{CO}_3, \text{Na}_2 \text{SO}_3, \text{Na}_2 \text{CrO}_4, \text{Na}_2 \text{MoO}_4, \text{Na}_2 \text{WO}_4, \text{Na}_2 \text{B}_2 \text{O}_4, \text{Na NO}_3, \text{Na}_3 \text{PO}_4 \dots$  Es gelang auch, manche von diesen Verbindungen aus dem Schmelzflusse nachzubilden, wie das Z. Weyberg nachgewiesen hat (Tagebuch des X. Kongr. der poln. Naturforscher u. Ärzte in Lemberg 1907).

In den normalen Nephelinen ist dieses R selbstverständlich ein Kaliumalumotrisilikat:  $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$ .

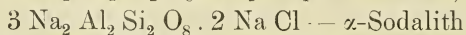
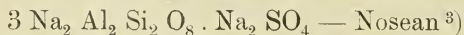
Die „basischen“ Nepheline müssen wir auch analog auffassen. Ihr einziger von uns erkannter Typus würde also folgende Form annehmen:



Wie wir sehen, erscheint R in Form von sehr verschiedenen Salzverbindungen.

Alle Nepheline geben trotz ihrer Schwankung in der chemischen Zusammensetzung hexagonale Kristalle, welche, soweit bekannt, zur hexagonal-pyramidalen Klasse gehören<sup>1)</sup>. Ob und inwiefern diese Unstetigkeit die physischen und besonders die optischen Eigenschaften des Nephelins beeinflusst, ist aus Mangel an entsprechenden Daten schwer zu beurteilen. Es scheint aber, daß die eventuellen Differenzen sehr unbedeutend wären, da auch die chemischen Schwankungen sehr klein sind. Die basischen Nepheline müssen aber spezifisch schwerer sein als die normalen. Nach den oben angeführten Bestimmungen beträgt das spez. Gewicht der basischen Nepheline 2.64 und das der normalen 2.63, oder vielleicht etwas weniger.

Eine ähnliche Beständigkeit der kristallographischen Gestalt, trotz der bedeutenden Schwankung in der chemischen Zusammensetzung sehen wir in der analogen Sodalithreihe. Zu ihr gehören, so viel es uns bisher bekannt ist, folgende Doppelverbindungen<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> Eine Ausnahme würden die von Esch beschriebenen optisch anomalen Nepheline von Kamerun bilden (Sitzber. Berl. Akad. 1901, S. 400).

<sup>2)</sup> Vergleiche: T. M. P. M., B. 18, S. 141 und 147.

<sup>3)</sup> Z. Weyberg erhielt synthetisch einen Nosean von der Zusammensetzung:



Alle kristallisieren, einschließlich Häüyn und Lasurit, deren Zusammensetzung weniger beständig und weniger erforscht ist, tesseral und am häufigsten in Rhombendodekaëdern.

Die Sodalith- und Nephelinreihen (mit dem noch nicht genügend bekannten Cancrinit) weisen also Analogien auf, sowohl in chemischer wie auch kristallographischer Hinsicht.

Die Verwandtschaft beider Reihen weisen auch die bekannten Pseudomorphosen von Cancrinit und Sodalith nach Nephelin nach. In diesen Pseudomorphosen ist das Natrolithradikal des Nephelins (Kaliumalumosilikat) durch das Kalziumkarbonat, eventuell Natriumchlorid ersetzt worden, während das Natriumalumosilikat keine Umwandlung erfahren hat (Vergleiche: Thugutt, N. Jahrb., B.-B. 9, S. 620).

#### Prozentverhältnisse der normalen Nepheline.

Wenn wir zu den empirischen Formeln, welche aus den Analysen-Ergebnissen abgeleitet worden sind und eine stetige Reihe bilden, noch je ein Glied an beiden Enden dieser Reihe hinzufügen und die entsprechenden Prozenverhältnisse berechnen, so erhalten wir folgende Tabelle:

|           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Empirische Formel                                                                 |
|-----------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| K         | 47·97            | 27·06                          | —                 | 24·97            | K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub>                    |
| K : 3 Na  | 44·10            | 33·13                          | 15·12             | 7·65             | K <sub>2</sub> Na <sub>6</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>9</sub> O <sub>34</sub>    |
| K : 3½ Na | 43·91            | 33·43                          | 15·80             | 6·86             | K <sub>2</sub> Na <sub>7</sub> Al <sub>9</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>38</sub>   |
| K : 4 Na  | 43·77            | 33·66                          | 16·36             | 6·21             | K <sub>2</sub> Na <sub>8</sub> Al <sub>10</sub> Si <sub>11</sub> O <sub>42</sub>  |
| K : 4½ Na | 43·64            | 33·85                          | 16·83             | 5·68             | K <sub>2</sub> Na <sub>9</sub> Al <sub>11</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>46</sub>  |
| K : 5 Na  | 43·55            | 34·00                          | 17·22             | 5·23             | K <sub>2</sub> Na <sub>10</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>50</sub> |
| K : 5½ Na | 43·46            | 34·14                          | 17·55             | 4·85             | K <sub>2</sub> Na <sub>11</sub> Al <sub>13</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>54</sub> |
| K : 6 Na  | 43·38            | 34·26                          | 17·84             | 4·52             | K <sub>2</sub> Na <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>15</sub> O <sub>58</sub> |
| Na        | 42·37            | 35·85                          | 21·78             | —                | Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                    |

5 (Na<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub>) · Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, welcher auch tesseral kristallisiert (Vergl. Tagebuch des X. Congr. d. poln. Naturforscher u. Ärzte in Lemberg 1907).

Diese Zahlen sind in mancher Hinsicht lehrreich. Wir sehen, daß die Differenzen im Siliciumdioxid zwischen benachbarten Gliedern dieser Reihe so unbedeutend sind, daß sie beinahe einem Analysenfehler nahe kommen. Sogar die zwei extremen Glieder dieser Reihe differieren nur um 0.72%. In der Tat sind diese Differenzen noch kleiner, wenn wir nur diese Glieder, deren Existenz mit Bestimmtheit festgestellt wurde, in Betracht ziehen: sie beträgt  $43.77 - 43.46 = 0.31\%$ . Bei der Tonerde ist die Differenz zwischen den einzelnen Gliedern etwas größer und dennoch erreicht sie 0.5% nicht. Bedeutendere Differenzen finden wir im Gehalt der Alkalien. Hier sind sie sogar zwischen benachbarten Gliedern so bedeutend, daß sie immer analytisch festgestellt werden können. Daher ist in diesem Falle eine gute Bestimmung der Alkalien (und des Kalziums) das wichtigste, da sie über den chemischen Typus des Nephelins entscheiden.

Die Tabelle belehrt uns weiter, daß sich das Verhältnis von Siliciumdioxid zu Tonerde je nach dem Verhältnis der Alkalien ändert, und daß es zwischen 2.25 im ersten, und 2.14 im letzten Gliede liegt. Wir begreifen nun, warum sich Rammelsberg, nachdem er eine Beständigkeit der Nephelinverbindung angenommen hatte, nicht entschließen konnte, eine feste Zahl für das obige Verhältnis zu wählen.

Die angeführte Reihe umfaßt die Formeln von Scheerer, Rauff, Thugutt und Iddings, zeigt ihren Zusammenhang und erklärt ihr gegenseitiges Verhältnis. Nur für die zu weit von den tatsächlichen Verhältnissen abweichenden Formeln von Gebr. Gmelin und von Rammelsberg ist hier kein Raum.

Die Übereinstimmung der in der Tabelle angeführten Zahlen mit den Resultaten der Analysen, auf Grund deren die Formeln abgeleitet wurden, ist befriedigend. Diese Übereinstimmung ist viel größer als jene, welche die älteren Forscher erhalten haben, und nähert sich wahrscheinlich der Grenze, welche überhaupt bei komplizierten Silikaten erreichbar ist.

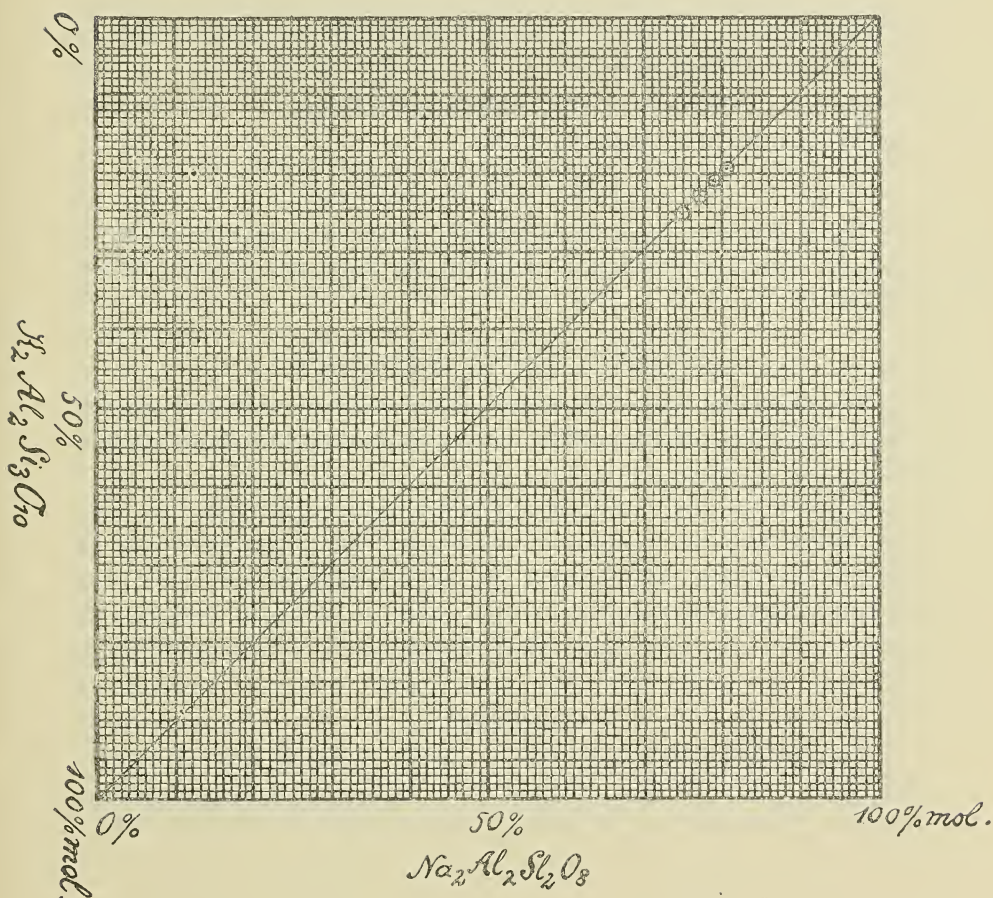
Unsere bisherigen Kenntnisse über die gesteinsbildenden Nepheline berechtigen uns zu der Annahme, daß der am meisten verbreitete Typus derjenige sei, in welchem  $K : Na = 1 : 4\frac{1}{2}$  (Mariupol, Mias, Löven, Katzenbuckel). In Amerika scheint der Typus  $K : Na = 1 : 5$  vorzuherrschen und die Nepheline vom Vesuv weisen am häufigsten das Verhältnis  $K : Na = 1 : 5\frac{1}{2}$  auf. Seltener findet sich der



Typus vom Verhältnis  $K : Na = 1 : 4$ . Zweifelhaft und prüfungsbedürftig ist der Typus  $K : Na = 1 : 3\frac{1}{2}$ . Wenn wir also von diesem absehen, kann uns eine einfache Rechnung überzeugen, daß in vier mit Bestimmtheit festgestellten Typen der Gehalt der überwiegenden Natriumverbindung (Natriumalumodisilikat) in Molekularprozenten beträgt:

| Doppelverbindung      | $N_2 Al_2 Si_2 O_8$ in Molek. % |
|-----------------------|---------------------------------|
| K : 4 Na              | 75·12                           |
| K : $4\frac{1}{2}$ Na | 77·26                           |
| K : 5 Na              | 79·05                           |
| K : $5\frac{1}{2}$ Na | 80·59                           |

Diese engen Grenzen der Schwankungen werden durch das nachfolgende graphische Schema noch deutlicher veranschaulicht.



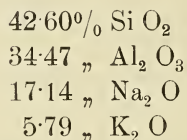


### Prozentverhältnisse der basischen Nepheline.

Hierher können wir nur zwei Analysen des Eläoliths von Mias und des Nephelins vom Vesuv (masseria di Focone) mit Bestimmtheit einreihen. Beide Paare von Analysen führen übereinstimmend zur Formel

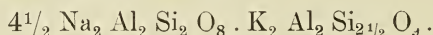


und diese erfordert:



Diese Zahlen entsprechen in ganz befriedigender Weise den Resultaten der Analysen.

Die basischen Nepheline fassen wir, wie wir schon erwähnt haben, als Doppelverbindungen von Natriumalumosilikat mit einem hypothetischen Kaliumalumosilikat, das im Vergleich mit Natriolith um  $\frac{1}{2}$ -Molekül Siliciumdioxid weniger hat, auf. Die Doppelverbindung hat also hier die Form:



Diese Kaliumgruppe  $\text{K}_4 \text{Al}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{18}$  wird nach der ältern Auffassung von der Orthokieselsäure durch Entziehung von Wasser abgeleitet:



Sie entspricht also dem Kaliumalumotrisilikat in den normalen Nephelinen, dem Natriumsulfat in den Noseanen, dem Natriumchlorid in den Sodalithen u. s. w.

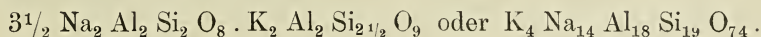
Insofern wir aus den bisherigen Untersuchungen schließen können, findet sich das Radikal  $\text{K}_4 \text{Al}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{18}$  auch in der Natur in Form einer Säureverbindung  $\text{H}_4 \text{Al}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{18} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ , z. B. unter den Verwitterungsprodukten des Augits, und es ist unter dem Namen Anauxit bekannt (Smirnow, Z. f. Kryst. 1907, B. 43, S. 342). Z. Weyberg (a. a. O.) hat eine noch mehr basische Verbindung  $4 \text{K}_2 \text{O} \cdot 4 \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2$  in schönen hexagonalen Kristallen dargestellt.

Von allen bekannten Analysen dürfte vielleicht nur eine Analyse des grönländischen Eläoliths von Lorenzen hierher gerechnet werden. Sie weist das Verhältnis (siehe S. 992)  $\text{K}:\text{Na} = 1:3\frac{1}{2}$ ,

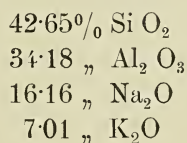
jedoch 41·87% Siliciumdioxyd, 0·94% Wasser auf und die Summe beträgt 99·63%.

Ähnlich verhalten sich die Alkalien der anderen zuverlässigeren Analyse des synthetischen Nephelins von den Gebr. Friedel (a. a. O. S. 133). Hier haben wir  $K : Na = 1 : 3·4$ ,  $SiO_2$  41·94% und die Summe 99·31%.

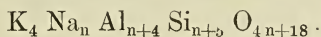
Nehmen wir an, daß die Basen hier wie oben gebunden sind, so erhalten wir die Formel:



Ihr entsprechen:



Wenn unsere Annahme richtig ist, so hätte die Formel der basischen Nepheline im allgemeinen folgenden Ausdruck:



Über die Entstehung dieser Nepheline haben wir keine sichere Kenntnis. Wir können aber aus der Seltenheit ihres Vorkommens schließen, daß sie sich unter besonderen Bedingungen aus Lösungen bilden müssen, die reich an Alkalien und Tonerde, ärmer an Siliciumdioxyd sind. Solche Bedingungen sind z. B. in den Schlieren vorhanden.

Sind nun noch mehr basische, reinen Alumodisilikaten entsprechende Nepheline möglich? In der Natur sind sie bis jetzt nicht mit Bestimmtheit gefunden worden, obzwar in den Melilithbasalten z. B. die Bedingungen für ihre Entstehung gegeben zu sein scheinen. Ob die Verbindung  $Na Al Si O_4$  oder  $(K, Na) Al Si O_4$  überhaupt kristallisationsfähig ist, davon können uns entsprechende synthetische Versuche überzeugen; sie müßten aber unbedingt von einer präzisen Analyse unterstützt werden. Indessen wurden bis nun solche Versuche noch nicht angestellt.

### Schluß.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

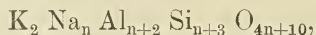
1. Der Nephelin löst sich in  $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure gänzlich auf, was uns die Möglichkeit einer genauen Trennung seiner eigentlichen Substanz von fremden Einschlüssen und dadurch einer richtigen Bestimmung des Siliciumdioxys verschafft.

2. Die Alkalien sollen im Nephelin und in anderen löslichen Silikaten nach der Methode von L. Smith, welche die genaueste ist, bestimmt werden.

3. Das Kalium ist ein wesentlicher, konstitutioneller Bestandteil des Nephelins, ohne welchen diese Verbindung in der Natur nicht vorkommt. Kalzium, Eisen und auch Magnesium haben in ihm einen vertretenden Charakter. Die Hydratisation des Nephelins scheint eine Erscheinung additiver Natur zu sein.

4. Es bestehen zwei Reihen von Nephelinen: eine normale und eine basische. Die normalen Nepheline sind Doppelverbindungen von Natriumalumosilikat mit Kaliumalumosilikat. Die basischen Nepheline sind auch Doppelverbindungen, bei denen das Kaliumradikal um  $\frac{1}{2}$  Molekül Siliciumdioxid weniger enthält.

5. Die allgemeine chemische Zusammensetzung der normalen Nepheline läßt sich durch die Formel:



in welcher  $n = 8, 9, 10$  und  $11$  ist, ausdrücken. Der häufigste gesteinsbildende Nephelin scheint derjenige zu sein, in dessen Formel  $n = 9$ .

6. Die basischen Nepheline können wir genauer nur in einem Typus:  $K_4 Na_{18} Al_{22} Si_{23} O_{90}$ . Sein Kaliumradikal  $K_4 Al_4 Si_5 O_{18}$  kommt in der Natur in Form einer Komplexsäure ( $H_4 Al_4 Si_5 O_{18} \cdot 2 H_2 O$  — Anauxit) vor.

Aus dem mineralogischen Institut der Jagell. Univ. in Krakau.

---

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Józefa Rostafińskiego.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

20 Listopada 1907.



# PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

## Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I. II. XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochranovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andrae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski. 6 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654—1668 ed. Serebryński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus professorum S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokołowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XIV, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zbrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallici) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

### Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III. VI — XXXIII, 67 planches, vol. I. II. IV. V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świątek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnią.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historja piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historja jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historyi polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wronski, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wronski, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13 k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*), 8-vo, 1889. — 4 k.

506.432  
N° 9.

NOVEMBRE.

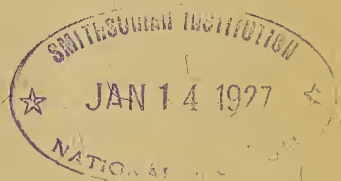
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES  
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER  
DER  
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN  
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE  
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ  
1907.



L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR

S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT : S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : M. BOLESLAS ULANOWSKI.

#### EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE :

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes :

a) classe de philologie,

b) classe d'histoire et de philosophie,

c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

*Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.*

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie

sous la direction de M. Ladislas Natanson,

Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.  
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N<sup>o</sup> 9.

Novembre

1907.

**Sommaire:** 53. M. LADISLAS ŻŁOBICKI. L'influence du radium sur la conduction électrolytique des solutions colloïdales p. 1009.

54. M. C. ZAKRZEWSKI. Sur un analyseur elliptique à pénombre p. 1016.

55. M. J. LEWIŃSKI. Les dépôts jurassiques de la „chaîne de Sulejów“ p. 1026.

Séance du lundi 4 Novembre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

53. M. LADISLAS ŻŁOBICKI. Wpływ radu na przewodnictwo elektryczne roztworów koloidowych. (*Über den Einfluß des Radiums auf die elektrolytische Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen*). (*L'influence du radium sur la conduction électrolytique des solutions colloïdales*). Mémoire présenté par M. A. Witkowski m. t.

Zu einer ganzen Reihe von Arbeiten, welche über den Einfluß der Becquerelschen Strahlen auf die elektrolytische Leitfähigkeit verschiedener Substanzen handeln, füge ich meinerseits experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Radiumstrahlen auf die Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen hinzu.

Zur Messung der Leitfähigkeit wurde von mir ein Gefäß mit leicht platinirten Platinelektroden angewendet. Die Größe der Elektroden war  $25 \times 24$  mm; der Elektrodenabstand war regulierbar. Unter das eigentliche Gefäß konnte eine Bleibüchse mit 9.7 mgr Radiumbromid eingeführt werden. Dieses Radiumbromid entstammte dem Laboratorium der Frau Curie-Skłodowska. Die Radiumstrahlen mußten durch eine ziemlich dünne Glaswand des Meßgefäßes durchgehen, um auf die Lösungen einwirken zu können. Die  $\beta$ - und besonders die  $\gamma$ -Strahlen drangen also in bedeutender Intensität durch, während die  $\alpha$ -Strahlen natürlich zurückgehalten wurden.

Die Leitfähigkeit wurde mittels der Wheatstone-Kohlrausch'schen Brücke gemessen, wobei selbstverständlich alle auf diesem Gebiete bisher gemachten Erfahrungen streng beobachtet wurden.

Vor allem wurden von mir nach der Methode von Svedberg<sup>1)</sup> verschiedene kolloidale Metallösungen in verschiedenen organischen Flüssigkeiten hergestellt. Dazu wurden zwei Akkumulatoren und ein Induktionsapparat von mittlerer Größe verwendet.

Die so erhaltenen Metallösungen zeichneten sich durch große Dauerhaftigkeit aus; sie konnten monatelang aufbewahrt und durch Löschpapier filtriert werden. Dabei besaßen sie in bezug auf die elektrolytische Leitfähigkeit drei merkwürdige Eigenschaften. Erstens war ihre Leitfähigkeit verschieden von der der Lösungsmittel, und zwar war die Leitfähigkeit gewisser Lösungen größer, die der anderen aber geringer als die Leitfähigkeit der Lösungsmittel; zweitens übt das Radium auf ihre Leitfähigkeit einen merklichen Einfluß aus und drittens verändert sich die elektrolytische Leitfähigkeit dieser Lösungen langsam von Tag zu Tag.

Als Lösungsmittel wurden verwendet: gewöhnliches, einmal destilliertes Wasser, Äthyläther, Alkohol und Xylol. Keines von denselben war chemisch rein.

Zuerst gebe ich die Zahlen an, welche beweisen, daß die Leitfähigkeit dieser Lösungen von der Leitfähigkeit der Lösungsmittel verschieden ist. Diese Leitfähigkeit bezieht sich natürlich nur auf die von mir hergestellten Lösungen. Ihre Konzentration wurde nicht gemessen.

TABELLE I.  
Silberlösungen.

|                          | <i>t</i> | <i>R</i> | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|--------------------------|----------|----------|-------------------------|
| <b>Alkohol</b> . . . . . | 20·8     | 7513     | 6·4                     |
| Silberlösung in Alkohol  | 20·7     | 10040    | 4·8                     |
| <b>Äther</b> . . . . .   | 18·0     | 12831    | 3·8                     |
| Silberlösung in Äther .  | 18·3     | 14937    | 3·2                     |
| <b>Xylol</b> . . . . .   | 22·2     | 10492    | 4·6                     |
| Silberlösung in Xylol .  | 22·2     | 6584     | 7·3                     |
| <b>Wasser</b> . . . . .  | 24·0     | 675      | 71·1                    |
| Silberlösung in Wasser   | 23·9     | 761      | 63·1                    |

<sup>1)</sup> Chem. Ber. **38**, S. 3616—3620, 1906.



Es bedeute  $t$  die Temperatur in Celsiusgraden,  $R$  den Widerstand zwischen den Elektroden im Meßgefäße in Ohm und  $\lambda$  die daraus sich ergebende Leitfähigkeit im  $\text{cm}^{-1}$  Ohm $^{-1}$ . Außer  $\lambda$  wird von mir auch  $R$  deswegen angegeben, damit der Leser ersehen könne, welchen Veränderungen die eben in der Kohlrausch'schen Brücke gemessene Größe unterworfen ist.

TABELLE II.  
Goldlösungen.

|                        | $t$  | $R$   | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|------------------------|------|-------|-------------------------|
| Alkohol . . . . .      | 19.0 | 7825  | 6.4                     |
| Goldlösung in Alkohol  | 19.2 | 9724  | 5.1                     |
| Äther . . . . .        | 15.6 | 13529 | 3.7                     |
| Goldlösung in Äther .  | 16.0 | 15000 | 3.3                     |
| Xylol . . . . .        | 19.0 | 10876 | 4.6                     |
| Goldlösung in Xylol .  | 19.0 | 7592  | 6.6                     |
| Wasser . . . . .       | 17.3 | 805   | 62.1                    |
| Goldlösung in Wasser . | 17.1 | 926   | 53.9                    |

TABELLE III.  
Kupferlösungen.

|                         | $t$  | $R$   | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|-------------------------|------|-------|-------------------------|
| Alkohol . . . . .       | 23.0 | 7825  | 6.4                     |
| Kupferlösung in Alkohol | 23.0 | 9084  | 5.5                     |
| Äther . . . . .         | 18.6 | 13667 | 3.7                     |
| Kupferlösung in Äther . | 18.8 | 14937 | 3.4                     |
| Xylol . . . . .         | 19.3 | 10920 | 4.6                     |
| Kupferlösung in Xylol . | 19.4 | 7921  | 6.3                     |
| Wasser . . . . .        | 19.3 | 592   | 84.4                    |
| Kupferlösung in Wasser  | 19.4 | 709   | 70.5                    |

Um mich nun zu überzeugen, wie weit diese Änderung der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration wächst, habe ich einige sehr konzentrierte Lösungen hergestellt. Die Lösungen waren näm-

lich so konzentriert, daß sie sogar in dünnen Schichten für das Licht fast gänzlich undurchsichtig waren. Nachstehend die Resultate:

TABELLE IV.  
Konzentrierte Lösungen <sup>1)</sup>.

|                       | $t$  | $R$   | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|-----------------------|------|-------|-------------------------|
| Goldlösung in Alkohol | 19·7 | 10202 | 4·9                     |
| Silberlösung „ „      | 19·0 | 10408 | 4·8                     |
| Goldlösung in Wasser  | 18·1 | 789   | 63·4                    |
| Silberlösung „ „      | 18·0 | 841   | 59·4                    |
| Goldlösung in Xylol . | 18·5 | 7382  | 6·8                     |
| Silberlösung „ „ .    | 18·5 | 6207  | 8·0                     |

TABELLE V.  
Goldlösung in Alkohol.

| $T'$                      | $t$  | $R$   | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|---------------------------|------|-------|-------------------------|
| 0                         | 23·0 | 10202 | 5·2                     |
| 5                         | 23·0 | 10202 | 5·2                     |
| 10                        | 23·0 | 10202 | 5·2                     |
| Das Radium wurde genähert |      |       |                         |
| 12                        | 23·0 | 11277 | 4·7                     |
| 15                        | 22·9 | 11505 | 4·6                     |
| 20                        | 22·9 | 11786 | 4·5                     |
| 25                        | 22·9 | 11884 | 4·5                     |
| 30                        | 22·9 | 11834 | 4·5                     |
| Das Radium wurde entfernt |      |       |                         |
| 32                        | 22·9 | 11322 | 4·7                     |
| 35                        | 22·9 | 11008 | 4·8                     |
| 40                        | 22·9 | 10421 | 5·1                     |
| 50                        | 23·0 | 10243 | 5·2                     |
| 60                        | 23·0 | 10243 | 5·2                     |

<sup>1)</sup> Zur Herstellung dieser Lösungen habe ich diejenigen Lösungsmittel verwendet, deren Leitfähigkeit in der Tabelle III angegeben ist.

Aus den angeführten Zahlen erhellt also ohne weiteres, daß die Leitfähigkeit der Svedberg'schen Lösungen in Wasser, Alkohol und Ather geringer, in Xylol dagegen größer ist, als die Leitfähigkeit der Lösungsmittel.

TABELLE VI.  
Silberlösung in Alkohol.

| $T$                       | $t$  | $R$   | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|---------------------------|------|-------|-------------------------|
| 0                         | 21·2 | 9881  | 5·0                     |
| 5                         | 21·2 | 9841  | 5·0                     |
| Das Radium wurde genähert |      |       |                         |
| 10                        | 21·2 | 10833 | 4·6                     |
| 20                        | 21·2 | 11301 | 4·4                     |
| 30                        | 21·3 | 11508 | 4·3                     |
| 40                        | 21·3 | 11508 | 4·3                     |
| Das Radium wurde entfernt |      |       |                         |
| 50                        | 21·3 | 11052 | 4·5                     |
| 60                        | 21·4 | 10449 | 4·7                     |
| 70                        | 21·4 | 10243 | 4·8                     |
| 120                       | 21·5 | 10000 | 4·9                     |

TABELLE VII.  
Goldlösung in Äther.

| $T$                       | $t$  | $R$   | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|---------------------------|------|-------|-------------------------|
| 0                         | 17·2 | 14272 | 3·5                     |
| 5                         | 17·2 | 14272 | 3·5                     |
| Das Radium wurde genähert |      |       |                         |
| 10                        | 17·3 | 15000 | 3·3                     |
| 20                        | 17·3 | 15316 | 3·3                     |
| 30                        | 17·4 | 15510 | 3·2                     |
| 40                        | 17·4 | 15641 | 3·2                     |
| Das Radium wurde entfernt |      |       |                         |
| 45                        | 17·4 | 15316 | 3·3                     |
| 55                        | 17·4 | 14691 | 3·4                     |
| 80                        | 17·4 | 14390 | 3·5                     |



Viel interessanter ist es, daß diese Leitfähigkeit sich unter dem Einfluß der Radiumstrahlen verändert. In den Tabellen V bis X bedeutet  $T$  die Zeit in Minuten, welche seit der ersten Messung verstrichen ist.

TABELLE VIII.  
Goldlösung in Xylol.

| $T$                       | $t$  | $R$  | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|---------------------------|------|------|-------------------------|
| 0                         | 19.7 | 8484 | 6.0                     |
| 10                        | 19.7 | 8518 | 6.0                     |
| Das Radium wurde genähert |      |      |                         |
| 14                        | 19.7 | 7857 | 6.5                     |
| 20                        | 19.7 | 7544 | 6.8                     |
| 40                        | 19.7 | 7391 | 6.9                     |
| 50                        | 19.7 | 7361 | 6.9                     |
| Das Radium wurde entfernt |      |      |                         |
| 55                        | 19.7 | 7628 | 6.7                     |
| 75                        | 19.7 | 8181 | 6.2                     |
| 80                        | 19.7 | 8349 | 6.1                     |

TABELLE IX.  
Silberlösung in Xylol.

| $T$                       | $t$  | $R$  | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|---------------------------|------|------|-------------------------|
| 0                         | 20.9 | 7512 | 6.8                     |
| 5                         | 20.9 | 7512 | 6.8                     |
| Das Radium wurde genähert |      |      |                         |
| 15                        | 20.9 | 6722 | 7.6                     |
| 30                        | 20.9 | 6393 | 7.9                     |
| 40                        | 21.0 | 6313 | 8.0                     |
| Das Radium wurde entfernt |      |      |                         |
| 45                        | 21.0 | 6529 | 7.8                     |
| 60                        | 21.0 | 7094 | 7.2                     |
| 70                        | 21.0 | 7241 | 7.0                     |

TABELLE X.  
Goldlösung in Wasser.

| $T$                       | $t$  | $R$ | $\lambda \cdot 10^{-6}$ |
|---------------------------|------|-----|-------------------------|
| 0                         | 18.0 | 841 | 60.6                    |
| 10                        | 18.0 | 838 | 60.8                    |
| 15                        | 18.0 | 841 | 60.6                    |
| Das Radium wurde genähert |      |     |                         |
| 20                        | 18.0 | 869 | 58.7                    |
| 30                        | 18.0 | 887 | 57.5                    |
| 40                        | 18.1 | 890 | 57.3                    |
| Das Radium wurde entfernt |      |     |                         |
| 45                        | 18.1 | 869 | 58.7                    |
| 60                        | 18.1 | 845 | 60.3                    |

Aus diesen Zahlen, wie auch aus anderen ähnlichen Messungen, die ich aber an dieser Stelle nicht angebe, geht also hervor, daß die Leitfähigkeit der Lösungen in Alkohol, Äther und Wasser sich unter dem Einfluß des Radiums vermindert, die Leitfähigkeit in Xylol dagegen sich vergrößert. Diese Verminderung, eventuell Vergrößerung der Leitfähigkeit geht nicht momentan vor sich, sondern sie kommt zu stande ungefähr während einer halben Stunde, nachdem das Radium der Lösung genähert wurde; nach der Entfernung des Radiums stellt sich der ursprüngliche Wert der Leitfähigkeit erst ungefähr nach einer halben Stunde wieder ein.

Es wurde in der Folge von mir die Frage aufgestellt, ob das Radium auch einen Einfluß auf die Leitfähigkeit der Bredig'schen<sup>1)</sup> Hydrosole ausübe. Analog zu den vorhergehenden ausgeführte Messungen an dem Gold- und Silberhydrosol haben aber das Gegenteil erwiesen. Ich war hier nicht imstande, auch nur den geringsten Einfluß zu bemerken. Während der Annäherung des Radiums, wie auch nach seiner Entfernung, behält die Leitfähigkeit dieser Hydrosole denselben Wert wie vordem.

Ganz dasselbe bezieht sich auch auf die gewöhnlichen kolloidalen Wasserlösungen. Ich habe mich nämlich mit der Leitfähigkeit des

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. angew. Chem. 1898, 951.

in Wasser aufgelösten Gummiarabikums und des Eiweißes befaßt, ohne daß ich eine Spur der Einwirkung des Radiums auf diese Lösungen bemerkt hätte.

Obige Arbeit wurde im physikalischen Institute der Jagellonischen Universität in Kraków (Krakau) ausgeführt. Der Direktor dieses Institutes, Prof. Dr. A. Witkowski hat mir nicht nur alle Mittel seines Institutes zur Verfügung gestellt, sondern er hat auch für alles gesorgt, was zur Ausführung dieser Arbeit notwendig war. Ich erfülle also eine wirklich angenehme Pflicht, indem ich Ihm für seine zuvorkommende Freundlichkeit meinen innigsten Dank ausspreche.

Auch bin ich den Herren Assistenten des physikalischen Institutes zu großer Dankbarkeit verpflichtet.

Kraków (Krakau). Physikalisches Institut der Jagellonischen Universität.

54. M. C. ZAKRZEWSKI. O analizatorze eliptycznym półcieniowym. (*Sur un analyseur elliptique à pénombre*). Mémoire présenté par M. A. Witkowski m. t.

§ 1. En déterminant les éléments d'une vibration elliptique de la lumière à l'aide d'un compensateur quelconque à teinte plate (par exemple à l'aide d'une lame d'un quart d'onde ou du compensateur de Biot) on se sert d'un nicol pour s'assurer que l'ellipse est compensée. En effet, la lumière étant alors polarisée rectilignement, on peut l'éteindre par le nicol analyseur.

Dans un travail que j'avais publié avec C. Kraft<sup>1)</sup> nous avons montré qu'au lieu du nicol ordinaire on peut se servir, dans le procédé de compensation, d'une combinaison d'un nicol avec une lame  $\frac{\lambda}{4}$  double, c'est-à-dire avec une lame dont les deux moitiés ont leurs directions principales croisées, de manière analogue à la lame de Bravais. Les directions de cette lame doivent former un petit angle avec les directions du nicol, ce dernier étant invariablement uni à la lame. Les intensités de la lumière dans les deux moitiés du

<sup>1)</sup> „Une méthode pour déterminer les directions principales et les constantes optiques dans le cas de la biréfringence combinée avec le pouvoir rotatoire“. Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, 1904, p. 519.



champ visuel ne sont pas égales lorsque la lumière qui tombe sur la lame est polarisée elliptiquement. Au contraire, elles seront égales lorsque la lumière est rectiligne. En employant cet appareil dans le procédé de compensation, il faudra tourner le compensateur jusqu'à ce que l'on obtienne l'intensité égale des deux moitiés du champ visuel. On voit que la fonction de l'analyseur de ce genre dans le procédé de compensation de la vibration elliptique est tout à fait analogue à la fonction d'un appareil quelconque à pénombre, quand il s'agit de déterminer la position du plan de polarisation rectiligne. C'est pourquoi on peut donner à cet appareil le nom d'analyseur elliptique à pénombre.

§ 2. On peut démontrer qu'au lieu d'une lame d'un quart d'onde on peut employer dans la construction de l'analyseur elliptique une

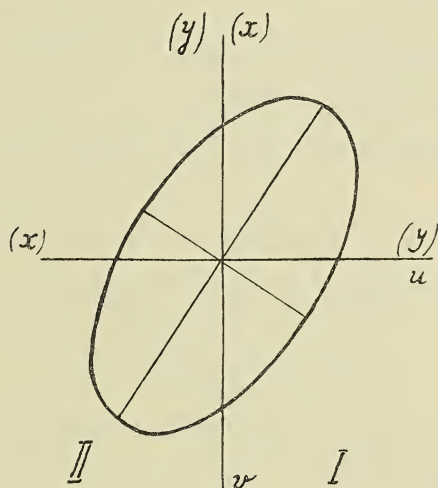


Fig. 1.

lame dont la différence de phase est arbitrairement choisie. Autrement dit, on peut aussi employer la lame ordinaire de Bravais dans le cas considéré.

Nous supposons que la vibration elliptique dont les axes principaux sont  $a$  et  $b$  tombe sur la lame double et que le grand axe de l'ellipse forme un angle  $\varepsilon$  (fig. 1) avec une des directions principales de la lame. Soit  $d$  l'épaisseur de la lame,  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière monochrome employée et  $n_y - n_x$  la différence des indices de réfraction du rayon ordinaire et de l'extra-

ordinaire. Nous aurons alors pour la différence de phase  $I'$  des rayons émergents de la lame l'expression suivante:

$$I' = \frac{d}{\lambda} (n_y - n_x).$$

Nous admettrons dans la suite que la direction  $u$  est la direction des  $x$  et la direction  $v$  la direction des  $y$  dans la première moitié de la lame, et que l'inverse s'applique à la deuxième moitié.

La vibration elliptique qui tombe sur la lame a pour composantes:

$$a \cos \varepsilon \sin 2\pi \frac{t}{T} \text{ et } -b \sin \varepsilon \cos 2\pi \frac{t}{T} \text{ dans la direction } u,$$

$$\text{et } a \sin \varepsilon \sin 2\pi \frac{t}{T} \text{ et } +b \cos \varepsilon \cos 2\pi \frac{t}{T} \text{ dans la direction } v.$$

La lumière émergente de la première moitié de la lame a pour composantes les vibrations suivantes:

$$a \cos \varepsilon \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - n_y \frac{d}{\lambda} \right) - b \sin \varepsilon \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - n_y \frac{d}{\lambda} \right);$$

$$a \sin \varepsilon \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - n_x \frac{d}{\lambda} \right) + b \cos \varepsilon \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - n_x \frac{d}{\lambda} \right).$$

En changeant l'origine du temps, c'est-à-dire en posant:

$$t = t' + \frac{n_y d T}{\lambda}$$

et en écrivant de nouveau  $t$  au lieu de  $t'$ , on obtient pour ces vibrations les expressions:

$$a \cos \varepsilon \sin 2\pi \frac{t}{T} - b \sin \varepsilon \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

$$a \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - I' \right) + b \cos \varepsilon \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - I' \right).$$

Pour les vibrations dans la deuxième moitié de la lame on a les expressions analogues:

$$a \cos \varepsilon \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - I' \right) - b \sin \varepsilon \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - I' \right),$$

$$a \sin \varepsilon \sin 2\pi \frac{t}{T} + b \cos \varepsilon \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

En sortant de la lame toutes ces vibrations tombent sur le nicol analyseur. Nous admettrons que les directions du nicol forment un angle  $\alpha$  avec les directions de la lame. Les vibrations qui émergent du nicol dans la première moitié du champ sont alors les suivantes:

$$a \cos \varepsilon \sin \alpha \sin 2\pi \frac{t}{T}, -b \sin \varepsilon \sin \alpha \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

$$a \sin \varepsilon \cos \alpha \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - I \right), b \cos \varepsilon \cos \alpha \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - I \right);$$

dans la seconde moitié elles seront:

$$a \cos \varepsilon \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - I \right), -b \sin \varepsilon \sin \alpha \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - I \right),$$

$$a \sin \varepsilon \cos \alpha \sin 2\pi \frac{t}{T}, b \cos \varepsilon \cos \alpha \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

En désignant par  $I_I$  l'intensité de la lumière dans la première et par  $I_{II}$  — son intensité dans la seconde moitié, nous aurons évidemment les équations suivantes:

$$\begin{aligned} I_I &= a^2 [\sin^2 (\alpha + \varepsilon) - \tfrac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon] \\ &\quad + b^2 [\cos^2 (\alpha + \varepsilon) + \tfrac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon] \\ &\quad + \tfrac{1}{2} a^2 \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon \cos 2\pi I \\ &\quad - \tfrac{1}{2} b^2 \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon \cos 2\pi I \\ &\quad + ab \sin 2\alpha \sin 2\pi I, \\ I_{II} &= a^2 [\sin^2 (\alpha + \varepsilon) - \tfrac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon] \\ &\quad + b^2 [\cos^2 (\alpha + \varepsilon) + \tfrac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon] \\ &\quad + \tfrac{1}{2} a^2 \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon \cos 2\pi I \\ &\quad - \tfrac{1}{2} b^2 \sin 2\alpha \sin 2\varepsilon \cos 2\pi I \\ &\quad - ab \sin 2\alpha \sin 2\pi I \text{ et par suite:} \\ I_I - I_{II} &= 2ab \sin 2\alpha \sin 2\pi I. \end{aligned}$$

Pourvu que l'angle  $\alpha$  ne soit pas égal à zéro, les deux moitiés du champ visuel ne seront éclairées d'une façon égale que dans le cas où  $a$  ou  $b$  sont égales à zéro, c'est-à-dire dans le cas où la lumière est polarisée rectilignement.



§ 3. Il résulte de la dernière équation que la différence des intensités ne dépend pas de l'orientation de l'analyseur par rapport aux axes de l'ellipse, c'est-à-dire de la valeur de l'angle  $\varepsilon$ . Mais, au contraire, de la valeur de cet angle dépend l'intensité moyenne:  $I = \frac{I_I + I_{II}}{2}$ . On voit aisément que la dernière expression a un minimum

pour la valeur de  $\varepsilon$  caractérisée par l'équation:  $\operatorname{tg} \varepsilon = -\operatorname{tg} \alpha \cos 2\pi I$ .

Dans le cas où l'on a  $I' = \frac{1}{4}$ , la valeur de  $\varepsilon$  qui correspond au minimum de  $I$  est égale à zéro. Pour ne pas compliquer les calculs nous supposons dans la suite que  $\varepsilon$  est toujours égal à zéro. Calculons dans cette supposition la plus petite valeur de la fraction  $\frac{b}{a}$  qui est encore discernable à l'aide de l'analyseur elliptique.

Pour que cela soit possible, la fraction  $\frac{I_I - I_{II}}{\frac{1}{2}(I_I + I_{II})}$  ne peut être moindre que la limite inférieure de la différence d'éclat encore visible, c'est-à-dire que la fraction de Fechner. Soit  $F$  la valeur de cette fraction. Nous aurons l'inégalité suivante:

$$\frac{I_I - I_{II}}{\frac{1}{2}(I_I + I_{II})} \geq F.$$

Quand  $\varepsilon = 0$  on a:

$$\frac{4 \frac{b}{a} \operatorname{tg} \alpha \sin 2\pi I}{\operatorname{tg}^2 \alpha + \frac{b^2}{a^2}} \geq F$$

et par suite:

$$\frac{b}{a} \geq \frac{2 \operatorname{tg} \alpha \sin 2\pi I}{F} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{F^2}{4 \sin^2 2\pi I}} \right].$$

Dans le cas où  $I'$  est voisin de  $\frac{1}{4}$  nous aurons approximativement:

$$(1) \quad \frac{b}{a} \geq \frac{F \operatorname{tg} \alpha}{4 \sin 2\pi I}.$$

Cette expression a une valeur minima pour  $I' = \frac{1}{4}$ . L'analyseur elliptique est donc le plus sensible quand la lame double est une lame d'un quart d'onde pour la lumière employée. Supposons par exemple:  $F = \frac{1}{100}$ ,  $\alpha = 25^\circ$ ; dans le cas où la lame double de mica

est une lame  $\frac{\lambda}{4}$  pour la lumière verte, on peut à l'aide de l'analyseur elliptique révéler l'ellipticité de la lumière si la fraction  $\frac{b}{a}$  n'est pas moindre que 0.0001 à peu près dans toute l'étendue du spectre visible.

§ 4. La possibilité d'évaluer la valeur limite de  $\frac{b}{a}$  qu'on peut encore reconnaître permet de calculer d'avance l'exactitude de la détermination des éléments des vibrations elliptiques dans le cas où l'on se sert dans cette détermination de l'analyseur elliptique. Nous supposons que le compensateur employé dans ce but est une lame d'un quart d'onde. Si la sensibilité de l'analyseur elliptique était parfaite, la position des axes de l'ellipse serait exactement donnée par la position des directions principales du compensateur sans aucune erreur; la lumière émergente du compensateur serait alors strictement rectiligne. Mais, en vérité, la sensibilité de l'analyseur étant limitée, la lumière émergente forme une ellipse très allongée, même dans le cas où nous considérons la compensation comme parfaite. La position des axes de l'ellipse diffère par suite un peu de la position des directions du compensateur. Cette différence est l'erreur dans la détermination de la position de l'ellipse qu'il s'agit à présent de déterminer.

Supposons que la lumière elliptique tombe sur le compensateur. Soit  $\frac{B}{A} = \operatorname{tg} \varphi$  le rapport des axes de cette ellipse et  $\theta$  l'angle que forment ses axes avec les directions principales du compensateur. Les composantes de la vibration elliptique suivant les axes principaux sont:  $A \sin 2\pi \frac{t}{T}$ ,  $B \cos 2\pi \frac{t}{T}$  et leurs projections sur les directions principales du compensateur ont les valeurs:

$$A \cos \theta \sin 2\pi \frac{t}{T} - B \sin \theta \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

$$A \sin \theta \sin 2\pi \frac{t}{T} + B \cos \theta \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

La lame  $\frac{\lambda}{4}$  du compensateur change ces vibrations en vibrations suivantes:

$$A \cos \theta \sin 2\pi \frac{t}{T} - B \sin \theta \cos 2\pi \frac{t}{T} = m_1 \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \delta_1 \right),$$

$$- A \sin \theta \cos 2\pi \frac{t}{T} + B \cos \theta \sin 2\pi \frac{t}{T} = m_2 \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \delta_2 \right).$$

La vibration émergente du compensateur est donc une vibration elliptique;  $\delta_2 - \delta_1 = \delta$  est la différence des phases des composantes de cette vibration suivant les directions principales du compensateur; elle est caractérisée par l'équation:

$$(2) \quad \operatorname{tg} 2\pi \delta = \frac{\sin 2\theta}{\operatorname{tg} 2\varphi}.$$

Nous désignons par  $\frac{b}{a} = \operatorname{tg} \psi$  le rapport des axes de cette ellipse émergente du compensateur et par  $\gamma$  l'angle que ces axes forment avec les directions du compensateur;  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\psi$  sont liés par une équation<sup>1)</sup>:

$$\operatorname{tg} 2\psi = \sin 2\gamma \operatorname{tg} 2\pi \delta.$$

Lorsque le compensateur se trouve déjà dans la position que nous admettons comme celle de compensation nous aurons, d'après l'inégalité (1):

$$\operatorname{tg} \psi \geq \frac{F \operatorname{tg} \alpha}{4 \sin 2\pi T};$$

$\psi$  étant petit, on peut poser  $\operatorname{tg} 2\psi = 2 \operatorname{tg} \psi$  et par suite:

$$\sin 2\gamma \operatorname{tg} 2\pi \delta \geq \frac{F \operatorname{tg} \alpha}{2 \sin 2\pi T}.$$

En admettant que la vibration émergente du compensateur est rectiligne nous déterminons à l'aide du nicol ou à l'aide d'un appareil à pénombre quelconque<sup>2)</sup> l'angle  $\gamma$  que la direction de cette vibration forme avec les directions du compensateur. L'analyseur elliptique n'est nullement responsable des erreurs dans la détermination de l'angle  $\gamma$ . Par suite, on peut admettre que sa valeur est exacte. La connaissance de l'angle  $\gamma$  donne en même temps le rapport  $\frac{B}{A}$  des axes de l'ellipse qui tombe sur le compensateur. Posons donc

<sup>1)</sup> Mascart, *Optique I*, 227.

<sup>2)</sup> Kraft et Zakrzewski, *loco cit.* Biernacki, *Ann. der Phys.* 17, p. 180, 1905.



dans l'équation (2)  $\gamma = \varphi$ ,  $\operatorname{tg} 2\pi\delta \geq \frac{I' \operatorname{tg} \alpha}{2 \sin 2\pi I' \sin 2\gamma}$ . La valeur  $\theta$  donnée par cette équation sera alors la valeur de l'angle que les axes de l'ellipse forment avec les directions du compensateur dans sa position de compensation. Cette valeur  $\theta$  sera donc l'erreur qu'on commet en disant que les directions du compensateur coïncident avec les directions des axes de l'ellipse. On a pour la valeur de cette erreur l'inégalité:

$$\sin 2\theta \geq \frac{I' \operatorname{tg} \alpha}{2 \sin 2\pi I' \cos 2\varphi}.$$

L'exactitude dans la détermination de la position des axes dépend donc du rapport des axes de l'ellipse. Posons par exemple  $\varphi = 22.5^\circ$ ; on a alors  $\theta = 0.5'$  à peu près.

§ 5. Pour vérifier les calculs précédents j'ai effectué d'abord des expériences d'orientation à l'aide de deux nicols ordinaires à l'un desquels était unie invariablement une lame double. On vise la lame directement, en mettant l'oeil à la distance de vision distincte; on peut aussi faire usage d'une loupe. Pour qu'on puisse distinguer aisément les petites différences d'intensité des deux moitiés, il faut que la ligne de démarcation des deux moitiés de la lame soit aussi parfaite que possible. En vue de cette circonstance, il est plus avantageux de se servir d'une lame de quartz au lieu d'une lame de mica. Quant à l'orientation de la lame par rapport au nicol, il est préférable de l'effectuer par tâtonnement en changeant l'angle entre les directions du nicol et celles de la lame jusqu'à ce que la différence d'intensité atteigne son maximum.

On verra alors que les deux moitiés de la lame sont éclairées également quelle que soit l'orientation de l'analyseur, pourvu que la lumière soit rectiligne. L'intensité de la lumière varie avec l'orientation de la lame, mais cette variation s'effectue toujours de manière que les deux intensités restent égales. Au contraire, la lumière étant elliptique, on constatera une différence d'éclairement qui sera la plus accentuée dans le cas où l'ensemble des deux moitiés est faiblement éclairé. Supposons maintenant qu'on a mis devant l'analyseur un compensateur formé d'une lame  $\frac{\lambda}{4}$ . On reconnaît alors la position du compensateur dans laquelle l'ellipse est compensée par le fait que les deux moitiés de l'analyseur sont éclairées éga-

lement dans chaque position de celui-ci. Le réglage est singulièrement facilité par la circonstance suivante. Supposons que la lame  $\frac{\lambda}{4}$  soit déjà située dans la position de compensation et que l'intensité de la lumière dans les deux moitiés du champ visuel soit petite en général. En tournant alors le compensateur, par exemple, à droite de l'observateur, on voit qu'une moitié du champ, disons la première, s'assombrit, tandis que la seconde s'éclaire. Au contraire, si l'on tourne le compensateur à gauche, la première moitié s'éclaire et la seconde s'assombrit. On voit donc que le procédé de compensation à l'aide de l'analyseur elliptique à pénombre est tout à fait analogue au procédé de détermination de la direction des vibrations rectilignes à l'aide d'appareils ordinaires à pénombre.

Pour qu'on puisse appliquer l'analyseur elliptique dans les déterminations exactes des éléments des vibrations elliptiques, j'ai fait construire par R. Fuess à Berlin un spectromètre de polarisation qui ne diffère des autres appareils de ce genre que dans les détails suivants:

1) Le tube qui renferme le nicol analyseur peut être prolongé par un autre tube qui contient la lame double de quartz. Devant

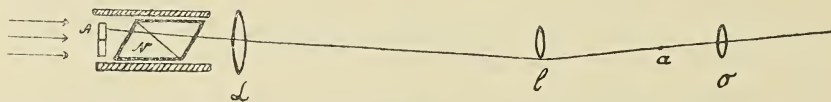


Fig. 2.

celle-ci se trouve, comme d'ordinaire, une lame compensatrice. La différence de marche de la lame double est égale à  $\frac{\lambda}{4}$  pour la lumière jaune du sodium. Après avoir réglé le compensateur de manière que l'ellipse soit compensée, on ôte la lame double sans toucher celui-là. Maintenant, pour déterminer la direction de la vibration rectiligne, on fait usage d'une lame double de quartz perpendiculaire à l'axe qui est montée dans un tube spécial.

2) Le système des lentilles de la lunette dans les spectromètres ordinaires ne permet pas de viser un objet situé entre l'objectif et le collimateur. Il fallait donc le munir dans ce but d'une lentille supplémentaire  $O$  située en avant de l'oculaire à une distance convenable, comme on le voit sur la figure 2.

Dans cette figure  $A$  désigne la lame double de quartz,  $N$  un nicol ordinaire <sup>1)</sup>,  $L$  l'objectif et  $l$  l'oculaire du spectromètre. Quant à la lentille supplémentaire  $O$ , on ne s'en sert que pour la compensation de l'ellipse.

Comparons maintenant l'exactitude du réglage du compensateur effectué à l'aide de l'analyseur elliptique avec l'exactitude qu'on obtient en se servant d'un nicol ordinaire. Dans ce but j'ai effectué les mesures suivantes de l'ellipse produite par une lame de gypse dans la lumière jaune ( $\lambda = 0.589$ ) et la lumière verte ( $\lambda = 0.540$ ). Les nombres qui suivent désignent les positions du compensateur lues sur une échelle angulaire qui y est attachée, dans le cas où l'ellipse était censée être compensée.

#### Lumière jaune.

| Analyseur elliptique |     |                | Nicol |     |                |
|----------------------|-----|----------------|-------|-----|----------------|
| 75°                  | 1'  | $\Delta = -5'$ | 75°   | 12' | $\Delta = +6'$ |
| 75°                  | 7'  | $+1'$          | 75°   | 40' | $+34'$         |
| 75°                  | 8'  | $+2'$          | 74°   | 50' | $-16'$         |
| 75°                  | 10' | $+4'$          | 74°   | 37' | $-29'$         |
| 75°                  | 7'  | $+1'$          | 75°   | 10' | $+4'$          |
| <hr/>                |     |                | <hr/> |     |                |
| 75°                  | 6'  | $\pm 4'$       | 75°   | 6'  | $\pm 24'$      |

#### Lumière verte.

|       |     |                |       |     |                 |
|-------|-----|----------------|-------|-----|-----------------|
| 322°  | 30' | $\Delta = -3'$ | 322°  | 17' | $\Delta = -13'$ |
| 322°  | 30' | $-3'$          | 322°  | 43' | $+13'$          |
| 322°  | 38' | $+5'$          | 322°  | 39' | $+9'$           |
| 322°  | 38' | $+5'$          | 322°  | 25' | $-5'$           |
| 322°  | 30' | $-3'$          | 322°  | 24' | $-6'$           |
| <hr/> |     |                | <hr/> |     |                 |
| 322°  | 33' | $\pm 4'$       | 322°  | 30' | $\pm 11'$       |

L'intensité de la lumière verte obtenue à l'aide d'une lampe à mercure était dans ces mesures plus grande que l'intensité de la lumière jaune du sodium. Cette circonstance explique pourquoi les mesures faites à l'aide du nicol étaient plus exactes dans ce cas que dans la lumière jaune.

<sup>1)</sup> L'usage des prismes Glan-Thompson etc. à faces perpendiculaires est désavantageux à cause des réflexions multiples.



En terminant, je suis heureux d'exprimer ma profonde reconnaissance à M. le prof. Witkowski qui a voulu mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire.

Cracovie. Laboratoire de Physique de l'Université Jaguellonne.

---

55. M. J. LEWIŃSKI. *Utwory jurajskie t. zw. pasma Sulejowskiego. (Les dépôts jurassiques de la „chaîne de Sulejów“)*. Mémoire présenté par M. L. Szajnocha m. c.

J'ai publié, il y a quelques années, un travail<sup>1)</sup>, concernant les dépôts jurassiques du versant oriental des montagnes de Święty Krzyż; ce travail constitue la première partie d'une description monographique des dépôts jurassiques qui entourent le plateau central de la Pologne. Le travail ci-dessous présente la continuation des explorations entreprises et s'occupe des dépôts jurassiques de la région immédiatement contiguë à l'aréal décrit dans le travail précédent.

Cette région est totalement comprise dans la feuille XIX B de la carte de l'état-major russe à l'échelle de trois verstes au pouce anglais ( $1/126000$ ). Sa limite méridionale est formée par la limite septentrionale du terrain décrit dans le travail cité: une ligne passant au nord des villages de Krejcin et de Konary, la limite septentrionale des affleurements des grès de Szydłowiec (rhétiens-liasiques) près de Białaczów et de Żarnów, enfin une ligne qui coupe la rivière de Pilica un peu au sud de Sulejów. Au sud de Sulejów, en amont de Kurnadz, le Jurassique disparaît sous les alluvions, pour ne reparaitre qu'aux environs de Bąkowa Góra qui appartient déjà à la chaîne jurassique de Przedborz, intimement liée aux affleurements jurassiques sur les bords de la Nida.

La frontière orientale des dépôts jurassiques passe près d'Inowłódz, de Drzewica, à l'est de Skrzynno du côté de Konary; cette frontière n'est pas bien nette et elle ne dépend que de l'énorme développement des sables diluviens et alluvien qui masquent les affleu-

<sup>1)</sup> Contribution à la connaissance des dépôts jurassiques du versant oriental des montagnes de Święty Krzyż. Pamiętnik fizyograficzny. Varsovie 1902 (en polonais).

rements du Jurassique, sa frontière avec le Crétacique, enfin le Crétacique lui-même qu'on ne rencontre que dans des forages à Radom, plus loin à l'est <sup>1)</sup>.

Au nord et à l'ouest, la rivière Pilica délimite assez strictement la région jurassique qui empiète sur ses bords nord et ouest, ex-



cepté les environs immédiats de Tomaszów où les dépôts crétaciques occupent la rive gauche.

J'ai exclu du travail présent les couches à virgatites de Tomaszów et les assises calcaires qui les recouvrent auxquels je consacrerai une monographie paléontologique spéciale.

<sup>1)</sup> J. Lewiński. Contribution à la géologie de Radom. Kosmos 1906 (en polonais).

Mes observations, dont la description détaillée se trouve dans le texte polonais du travail présent, m'ont conduit aux considérations générales suivantes:

La „chaîne jurassique de Sulejów“, comme on l'appelle, se compose de deux séries d'affleurements monoclinaux du jurassique qui entourent du nord-est et du sud-ouest une vallée synclinale profonde (que nous allons appeler le synclinal de Tomaszów), remplie de couches à virgatites et de dépôts crétaciques. Ce synclinal est incliné assez fortement vers le nord-ouest<sup>1)</sup>; pour cette raison au sud-est, vers Paradyz, Miedzna, les strates jurassiques affleurent sur l'axe du synclinal et les couches crétaciques qui le remplissent disparaissent totalement. La série nord-est des affleurements jurassiques, depuis Opoczno jusqu'à Inowłódz et à Piekło, ne représente que l'aile occidentale d'un pli anticlinal dont l'axe se trouve un peu à l'est d'Opoczno. Dans la direction de cet axe affleurent les argiles et les grès ferrugineux du Médio-jurassique auxquels succèdent vers l'ouest les couches du Supra-jurassique. L'aile orientale du pli anticlinal d'Inowłódz est érodée et recouverte par des sables diluviens et alluviens qui n'en laissent pas même de trace à découvert.

Les affleurements jurassiques qui bordent le synclinal de Tomaszów du côté sud-ouest forment l'aile orientale d'un autre pli anticlinal, de celui de Sulejów qui ne se compose que du Jurassique supérieur. L'autre aile de ce pli a subi le même sort que l'aile orientale du pli anticlinal d'Inowłódz; elle fut aussi érodée et recouverte par des sables, principalement fluvio-glaciaux, largement répandus au sud de Kurnadz vers les affleurements de Przedborz.

Les dépôts médio-jurassiques de la région en question se composent de deux assises:

1) En bas reposent des grès de diverse consistance ordinairement fortement ferrugineux, et contenant souvent de quantités notables de limonite.

2) A ce qu'il semble, les grès sont partout recouverts d'argiles gris foncé, un peu schisteuses, avec de nombreuses écailles de mica.

Je n'ai pas trouvé de fossiles dans ces deux assises; on ne peut

<sup>1)</sup> Ce plongement est assez brusque, puisque à Piotrków, à 15 km à l'ouest de Sulejów, un forage n'a pas traversé les marnes crétaciques jusqu'à 209 m.



tirer de conclusions concernant leur âge, qu'en les comparant avec les dépôts correspondants du versant oriental des montagnes de Święty Krzyż. Dans ces derniers j'ai trouvé <sup>1)</sup> un horizon contenant une faune qui fait rapporter les couches supérieures des grès au Bathonien supérieur, tout en désignant aux argiles foncées une place dans le Callovien. Comme les dépôts médio-jurassiques de l'anticlinal d'Inowłodz ne sont que le prolongement direct des assises, gisant entre Kreißein et Ostrowiec, il est bien vraisemblable qu'ils appartiennent ici au même âge géologique, c'est-à-dire:

- 1) Les grès appartiennent aux horizons du Bathonien supérieur en bas;
- 2) Les argiles micacées répondent au Callovien et peut-être à une partie de l'Oxfordien.

---

Les dépôts du Jurassique supérieur sont beaucoup plus largement distribués et comprennent presque partout une faune assez riche qui facilite leur division en horizons.

1) La couche la plus basse du Jurassique supérieur se compose de calcaire dur et compact, contenant beaucoup de chailles, des spongiaires siliceux, conservés plus ou moins complètement, et une faune assez riche. Des grands brachiopodes, principalement des Rhynchonelles, en forment l'élément caractéristique. Vu leur type lithologique, leur richesse en silex et en spongiaires, ces calcaires méritent parfaitement le nom de „calcaires à spongiaires“ et ressemblent beaucoup aux „calcaires rocheux“ (Felsenkalk, wapien skalisty) des autres contrées de la Pologne; ils leur sont d'ailleurs contemporains dans leur masse principale.

Ces assises apparaissent principalement sur le prolongement de l'axe du pli synclinal de Tomaszów, à Opoczno, à Paradyz et à Miedzna Drewniana; elles contiennent la faune suivante: *Prosopon rostratum* Meyer., *Cidaris florigemma* Phill., *Lima proboscidea* Sow., *Lima rigida* Sow., *Ostrea gregaria* Sow., *Pecten subpunctatus* Gf., *Pecten subtextorius* Gf., *Pleurotomaria tornata* d'Orb., *Megerlea lorica* d'Orb., *Magellania trigonella* Schloth., *Terebratula bisuffarcinata* Schloth., *Terebratula Zieteni* de Lor., *Rhynchonella* cf. *strioplicata*

<sup>1)</sup> Contribution à la conn. des dép jur. du versant or. des mont. de Święty Krzyż, l. c.

Qu., *Rhynchonella lacunosa*, var., *dichotoma* Qu., *Rhynchonella moravica* Uhl., *Rhynchonella cracoviensis* Qu., *Rhynchonella senticosa* Schloth., *Rhynchonella triplicosa* Qu., *Scyphia clathrata* Gf.

Cette faune prouve suffisamment que les dépôts en question appartiennent à l'Oxfordien supérieur, au niveau de *Peltoceras bimammatum*, en d'autres termes au Séquanien inférieur, au sous-étage Rauracien; cet étage d'ailleurs comprend la plupart des calcaires à spongiaires du même type, développés dans d'autres parties de la Pologne.

Il reste encore un affleurement de calcaires semblables, durs et compacts, presque identiques au calcaire de Miedzna, — affleurement près du four à chaux, non loin d'Inowłódz. M. Michalski<sup>1)</sup> a rangé ce calcaire dans l'Oxfordien moyen (sous-étage Argovien), tout en faisant cette restriction que *Megerlea loricata* d'Orb., qui y fut trouvée, parle en faveur du niveau à *Peltoceras bimammatum*. M. Siemiradzki se fondant sur la faune d'ammonites rapporte cet affleurement au Kimeridgien. Les fossiles que j'ai trouvés ne tranchent pas cette question. Les Perisphinctes sont mal conservés, et je n'assume pour mes déterminations qu'une valeur relative. Il me semble plus sûr de m'appuyer sur d'autres éléments de cette faune qui permettent une détermination plus sûre que les Perisphinctes, même en cas de conservation incomplète. D'Inowłódz sont citées les formes suivantes, appartenant à cette catégorie: *Megerlea loricata* (par M. Michalski), *Cidaris florigemma* (par moi), et M. Siemiradzki cite *Rhynchonella dichotoma* qui se trouve également à Opoczno et à Paradyz. La présence de ces formes caractéristiques, facilement déterminables, même en cas de conservation incomplète et la ressemblance du faciès me semblent parler en faveur du même âge (Rauracien) du calcaire d'Inowłódz que des calcaires d'Opoczno, de Paradyz et de Miedzna.

2) Les couches qui suivent immédiatement et qui appartiennent au Séquanien supérieur, au sous-étage Astartien, sont représentées par des roches tout à fait différentes que nous pouvons ranger en trois groupes: .

a) en bas gisent des calcaires blancs compacts, parfois crayeux et friables; ils entourent du sud et de l'est le pli syncli-

<sup>1)</sup> Explorat. géolog. faites en 1883 dans la partie nord-ouest des Gouvernements de Radom et de Kielce. Pamiętn. Fizyogr., Varsovie, t. IV.

nal de Tomaszów; leur superposition directe aux calcaires à spongiaires n'est visible nulle part. A ce groupe appartiennent des dépôts de deux faciès différents. Le faciès du premier type est représenté par les calcaires blancs et compacts avec *Diceras* et *Nerinea* qui apparaissent à la base du Jurassique de Sulejów, dans les carrières les plus méridionales. Les calcaires de ce faciès ne portent pas partout le caractère typique d'un récif corallien, comme les dépôts contemporains du versant oriental des montagnes de Święty Krzyż, mais la présence de mollusques à forte coquille démontre un milieu semblable.

L'autre faciès est représenté par les couches de Zdziebłowice et de Kozienin, par des calcaires blancs, excessivement fins, friables, contenant une faune composée principalement de lamellibranches à mince coquille, principalement de *Pholadomya*, et à Kozienin de Peignes.

Les dépôts qui appartiennent au faciès du premier type et qui constituent, évidemment, une partie d'un récif corallien ou bien sont très proches d'un récif, contiennent la faune suivante: *Nerinea triplicata* Pusch., *Nerinea* aff. *sexcostata* d'Orb., *Corbis* aff. *Collardi* Et., *Diceras eximium* Bayle., *Exogyra Bruntrutana* Thurm., *Exogyra virgula* Defr., *Goniomya litterata* Sow., *Isocardia striata* Sow., *Lima* cf. *rigida* Sow., *Lima aciculata* Gf., *Modiola aequiplicata* Stromb., *Mytilus pectinatus* Sow., *Ostrea pulligera* Gf., *Pecten Buchii* Röm., *Pecten* aff. *Banceanus* Et., *Pecten* aff. *Schnaitheimiensis* Qu., *Pholadomya Protei* Defr., *Pleuromya tellina* Ag., *Plicatula horrida* E. Deslong., *Trigonia papillata* Ag., *Rhynchonella corallina* Leym., *Rhynchonella Matronensis* de Lor., *Terebratula subsella* Leym., *Waldheimia humeralis* Röm., et des coraux mal conservés — *Stylina* et *Thecosmilia*.

Les dépôts du faciès à lamellibranches ont donné une faune plus pauvre en espèces, savoir: *Anatina* cf. *insignis* Ctj., *Arca burensis* de Lor., *Arca subtexata* Et., *Exogyra subnana* Et., *Lucina rugosa* Röm., *Pecten vitreus* Röm., *Pholadomya Protei* Defr., *Pinna granulata* Sow., *Rhynchonella corallina* Leym., *Terebratula Zieteni* de Lor., et des nombreux *Dentalium* sp., *Serpula* sp.

b) Les calcaires blancs sont surmontés à Sulejów par une couche, portant le nom local de „grab“, de 0.6 à 1.5 m. d'épaisseur. C'est une oolithe à grain très fin qui se distingue par sa couleur jaune grisâtre, par sa dureté et par le nombre de brachiopodes, très



bien conservés. Cette couche contient les fossiles suivants: *Hemicidaris complanata* Et., *Ostrea alligata* Et., *Ostrea pulligera* Gf., *Pecten* aff. *vitreus* Röm., *Terebratula insignis* Schübl., *Terebratula subsella* Leym., *Rhynchonella corallina* Leym., *Rhynchonella Matronensis* de Lor.

c) Le „grab“ est surmonté par des assises épaisses d'oolithe tout à fait blanche, à grain fin et égal, avec de nombreux cristaux de calcite, et sans fossiles. Cette oolithe termine le groupe d'assises rauraciennes et sert de base aux lumachelles kimeridgiennes.

3) Le caractère pétrographique des roches qui recouvrent l'oolithe et appartiennent déjà au Kimeridgien, est tout à fait différent. Elles sont caractérisées par la plus grande quantité de matériaux terrigènes, principalement d'argile, et pour cette raison elles sont toutes plus ou moins marneuses; cette constitution est la cause de leur altération facile et très caractéristique; notamment la roche se transforme en une argile plus ou moins plastique, grise ou jaune grisâtre, qui renferme de très nombreux fossiles bien conservés et préparés par la désintégration de la roche. La faune appartient aussi à un type différent. La première place est occupée par les huîtres, notamment les petites exogyres; la roche présente souvent l'aspect d'un véritable banc d'huîtres.

Dans tout ce groupe nous apercevons, notamment à Sulejów, une superposition répétée de calcaires jaune grisâtres compacts, un peu marneux, un peu moins fossilifères, et de lumachelles plus foncées, beaucoup plus marneuses, avec d'innombrables petites huîtres. Dans les niveaux inférieurs de ce groupe apparaît encore à Sulejów un banc subordonné d'oolithe. A Sulejów les dépôts appartenant au Kimeridgien se composent des couches suivantes:

a) L'oolithe (2 c) est immédiatement recouverte par une couche d'une lumachelle jaunâtre, épaisse de 50—60 cm., très dure et qui renferme: *Exogyra virgula* Defr., *Exogyra Bruntrutana* Thurm., *Rhynchonella corallina* Leym. *Pecten vitreus* Röm.; ensuite:

b) une couche d'une oolithe à grain fin schisteuse (2.5—3 m.) sans fossiles. Plus haut est développé:

c) un calcaire compact blanc et jaune grisâtre, avec des couches intercalées de lumachelle et avec: *Natica* (*Nerita*) *hemisphaerica* Röm., *Arca lata* Dkr. u. Koch. (*cruciata* Ctj.), *Astarte Matronensis* de Lor., *Corbicella Moreana* Buv., *Cyprina* aff. *Münsteri* Et., *Exogyra* cf. *subreniformis* Et., *Gryphaea ermontiana* Et., *Mytilus pec-*

*tinatus* Sow., *Modiola perplicata* Et., *Modiola aequiplicata* Stromb., *Ostrea pulligera* Gf., *Pecten vitreus* Röm., *Pecten subfibrosus* d'Orb., *Pecten* cf. *erinaceus* Buv., *Pholadomya Protei* Defr., *Rhynchonella corallina* Leym., *Terebratula subsella* Leym.; vraisemblablement lui est contemporain un calcaire grumeleux qui n'apparaît que dans une carrière à Sulejów, et qui contient *Ceromya excentrica* Röm., *Goniodomya* cf. *ornata* Mustr., *Modiola perplicata* Et., *Pecten vitreus* Röm., *Pholadomya Protei* Defr.,

d) Les assises suivantes se composent d'une lumachelle marneuse, compacte, dure, jaune grisâtre, s'altérant très facilement. Cette lumachelle présente les caractères d'un banc d'huîtres. La lumachelle de Piekło dont la base immédiate ne nous est pas connue, est complètement identique à celle-ci sous le rapport faunique et pétrographique et doit être rangée au même niveau. Les couches de lumachelles contiennent: *Anatina insignis* Ctj., *Astarte supracorallina* (var. *cingulata* Ctj.) d'Orb., *Ceromya globosa* Buř., *Cyprina* aff. *Münsteri* Et., *Exogyra Bruntrutana* Thurm., *Exogyra virgula* Defr., *Gervillia* aff. *pernoides* E. Deslong., *Hinnites spondyloides* Röm., *Lima* cf. *rigida* Sow., *Mactromya rugosa* Röm., *Modiola aequiplicata* Stromb., *Modiola* cf. *perplicata* Et., *Mytilus jurensis* Merian., *Mytilus pectinatus* Sow., *Ostrea pulligera* Gf., *Ostrea* cf. *cotyledon* Ctj., *Pecten subfibrosus* d'Orb., *Pecten* aff. *Nisus* d'Orb., *Pholadomya Protei* Defr., *Pholadomya* cor. Font., *Pholadomya complanata* Röm., *Cidaris* aff. *Parandieri* Ag., *Hemicidaris crenularis* Ag., *Hemicidaris complanata* Et., *Rhabdocidaris Orbignyana* Desh., *Terebratula subsella* Leym., *Terebratula Zieteni* de Lor., *Rhynchonella corallina* Leym.

\*  
\*                      \*

La série de dépôts jurassiques décrite ci-dessus se compose des mêmes niveaux qui se suivent dans le même ordre et sont développés dans des faciès de même type que le Jurassique décrit par moi, du versant oriental des montagnes de Święty Krzyż. Seulement la lacune à la base des assises du Jurassique supérieur est plus sensible. Sur le versant oriental j'ai réussi à prouver la présence des couches de l'Oxfordien supérieur (Argovien) qui commencent là-bas la série jurassique calcaire; le Jurassique supérieur de la chaîne de Sulejów ne commence qu'avec le Rauracien.

Le tableau suivant nous montre ces rapports.

|                                         |             | Le versant oriental des montagnes de Święty Krzyż.                        | La chaîne de Sulejów.                                            |
|-----------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Jurassique supérieur                    | Kimeridgien | Calcaire de Zalesice à grandes nérinées: N. subpyramidalis, N. Gosae etc. |                                                                  |
|                                         |             | Lumachelles à exogyres de Wierzbica etc.                                  | Lumachelles et calcaires compacts marneux de Sulejów, de Piekło. |
|                                         | Séquanien   | Oolithes et récifs coralliens de Śniadków, de Skarbka etc.                | „Grab“ et les oolithes de Sulejów                                |
|                                         |             |                                                                           | Calcaires blancs crayeux à Diceras                               |
|                                         | Astartien   |                                                                           | Calcaires blancs crayeux à Pholadomyes.                          |
|                                         | Rauracien   | Calcaires à spongiaires de Bałtów, de Borownia etc.                       | Calcaires à spongiaires d'Opoczno, de Miedzna, de Paradyż.       |
|                                         | Oxfordien   | Calcaires marneux de Bałtów, de Borya etc.                                | ?                                                                |
| Jurassique moyen                        | Argovien    |                                                                           |                                                                  |
|                                         | Neuvizyen   | Sables glauconifères de Maksymilianów (?)                                 | ?                                                                |
|                                         | Callovien   | Argiles noires et grises des forêts près de Ćmielów.                      | Argiles noirâtres et grisâtres micacées d'Inowłódź etc.          |
| Bathonien<br>(? partiellement Bajocien) |             | Grès ferrugineux de Chustki, de Tychów.                                   | Grès ferrugineux d'Inowłódź etc.                                 |

Les lacunes des dépôts actuellement connus, bien visibles dans ce tableau, ne sont vraisemblablement qu'apparentes vu qu'une interruption dans la sédimentation des couches jurassiques qui entourent les montagnes de Święty Krzyż est bien peu admissible.



Essayons de tirer quelques conséquences générales des faits exposés ci-dessus. Nous apercevons que les dépôts jurassiques qui entourent du nord et de l'est les montagnes de Święty Krzyż représentent une oscillation presque complète du niveau de la mer. Aux commencements du Jurassique moyen, peut-être dans le Bajocien supérieur, la mer, empiétant de l'ouest, ne forme qu'un bassin de peu de profondeur autour des montagnes de Święty Krzyż. Dans ce bassin se déposent des couches portant un caractère littoral, des grès au grain assez grossier composés exclusivement de matériaux terrigènes et renfermant parfois une pauvre faune marine du type littoral où dominant des petites huîtres. Ces dépôts prouvent suffisamment l'existence d'une masse continentale peu éloignée, vraisemblablement d'une île formée par les hauteurs des montagnes de Święty Krzyż.

Peu à peu, les matériaux arénacés grossiers sont remplacés par un fin limon argileux, riche en mica, qui compose les argiles des forêts près de Ćmielów et d'Inowłódz. Plus tard, dans une partie de cette région se déposent des sables glauconifères — preuve d'une faible distance du littoral, mais d'une profondeur plus grande. Enfin, dans l'Argovien commence la sédimentation des calcaires. Les calcaires à *Peltoceras transversarium* (Argovien) contiennent encore une certaine quantité de limon terrigène et sont un peu marneux, mais dans le Rauracien l'influence continentale devient parfaitement insensible. La sédimentation de calcaires purs commence, calcaires non marneux, contenant de nombreux spongiaires siliceux, principalement des Hexactinellides. A cette époque la mer atteint le maximum de sa profondeur. Mais le mouvement inverse, le mouvement négatif du niveau de la mer, ne se fait pas longtemps attendre. Sur les dépôts rauraciens à spongiaires se développent des récifs coralliens, entourant les montagnes de Święty Krzyż. A proximité de ces montagnes prospèrent de véritables récifs coralliens, pleins de coraux et de mollusques à coquille épaisse — de *Diceras* et de Nérinées. Evidemment, il n'y a pas encore de limon terrigène. Nous n'avons pas encore de données suffisantes pour décider si les parties intérieures des montagnes de Święty Krzyż étaient déjà émergées et formaient une île entourée par un récif frangeant ou bien si elles étaient encore immergées et les récifs coralliens formaient un atoll autour d'elles. Dans les localités plus éloignées des montagnes de Święty Krzyż il n'y a pas de récifs coralliens typi-

ques; ils sont remplacés par un autre faciès, par des calcaires très fins, blancs, crayeux, composés vraisemblablement du limon calcaire fourni par les vagues attaquant les récifs coralliens. Dans ces places plus éloignées du rivage et plus profondes, la faune corallienne est remplacée par une autre, composée principalement de lamelli-branches à mince coquille.

Après la sédimentation d'une série d'oolithes (vraisemblablement de dépôts littoraux) dans le Kimeridgien, l'émergement des montagnes de Święty Krzyż devient appréciable et commence à exercer une influence sur les sédiments qui se déposent aux alentours. Un limon argileux terrigène se mêle en quantité de plus en plus croissante au limon calcaire marin, la faune corallienne périt et est remplacée par des organismes habitant des fonds vaseux de peu de profondeur. Des calcaires marneux se déposent et avant tout apparaissent des bancs d'huîtres où d'innombrables coquilles sont renfermées dans un ciment marneux. A la fin du Kimeridgien survient l'épisode à virgatites, mais c'est à une autre place que je me propose de traiter sa signification.

Enfin je dois mentionner la ressemblance des dépôts de la région explorée aux dépôts supra-jurassiques de l'est de la France, ressemblance constatée et confirmée par M. Michalski. En effet, comme le prouvent les listes de la faune, cette ressemblance est extraordinairement grande; également grande est la ressemblance des divers faciès et leur ordre de superposition. Il n'y a que cette différence que les changements de faciès dans la France orientale dévancent les mouvements analogues de la mer en Pologne. Le maximum de la profondeur de la mer dans l'est de la France affecte l'Argovien, tandis que le Rauracien est déjà représenté principalement par des récifs coralliens; l'Astartien se compose de sédiments d'origine terrestre, comme les sables de Glos en Normandie ou les argiles à *Ostrea deltoidea* du Boulonnais. L'étage kimeridgien est à son tour presque identique en France et autour des montagnes de Święty Krzyż et se compose de marnes et de lumachelles à *Exogyra virgula*. En Pologne l'évolution suit la même direction, mais elle est un peu en retard; le Rauracien représente le maximum de profondeur et le développement corallien appartient à l'Astartien.

---

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Władysława Natansona.

Kraków. 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządkiem J. Filipowskiego.

12 Grudnia 1907.

# PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE

1873 — 1902

Librairie de la Société anonyme polonaise

(Spółka wydawnicza polska)

à Cracovie.

## Philologie. — Sciences morales et politiques.

»Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.

»Sprawozdania komisji do badania historyi sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.

»Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.

»Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad Joannem Cochanovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k. Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina, ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol. III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulorum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI, XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chronicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza commentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profesaee S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed. A. Sokołowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XIV, Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 volumes, — 156 k.

Vol. I, Andr. Zebrzydowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—1553. 10 k. — Vol. II, (pars 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —



Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallicij) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Ioannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studij Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki. T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

### Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches. vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo, 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III, VI—XXXIII, 67 planches, vol. I, II, IV, V. épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świętek J., »Lud nadrabski, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historia piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo, 1893. — 5 k. 20 h. »Historia jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historii polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wroński, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wroński, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1889. — 4 k.

506.436

N° 10.

DÉCEMBRE.

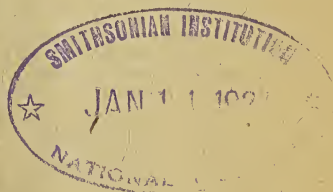
1907.

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES  
DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

ANZEIGER  
DER  
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN  
IN KRAKAU.

MATHEMATISCH - NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.



CRACOVIE  
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ  
1907.

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR  
S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE :

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR : S. E. M. JULIEN DE DUNAJEWSKI.

PRÉSIDENT : S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : M. BOLESŁAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) classe de philologie,
- b) classe d'histoire et de philosophie,
- c) classe des Sciences mathématiques et naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

*Depuis 1885, l'Académie publie, en deux séries, le „Bulletin international“ qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. La première série est consacrée aux travaux des Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie. La seconde est consacrée aux travaux de la Classe des sciences mathématiques et naturelles. Chaque série contient les procès verbaux des séances ainsi que les résumés, rédigés en français, en anglais, en allemand ou en latin, des travaux présentés à l'Académie.*

Le prix de l'abonnement est de 6 k. = 8 fr.

Les livraisons se vendent séparément à 80 h. = 90 centimes.

Publié par l'Académie

sous la direction de M. Ladislas Natanson,

Secrétaire de la Classe des Sciences mathématiques et naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem J. Filipowskiego.



BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 10.

Décembre

1907.

- Sommaire:** 56. MM. L. MARCHLEWSKI et J. ROBEL. Etudes sur les chlorophylles p. 1037.  
57. M. K. ŻORAWSKI. Sur une relation concernant les équations aux dérivées partielles du premier ordre p. 1040.  
58. M. W. SIERPIŃSKI. Sur le développement de l'expression  $\sqrt[m]{a}$  en un produit infini p. 1052.  
59. M. M. SMOLUCHOWSKI. Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs p. 1057.  
60. M. H. MERCZYNG. Joachimi Stegmani Institutionum mathematicarum libri II, Racoviae 1630 p. 1075.  
61. M. H. ZAPAŁOWICZ. Revue critique de la flore de la Galicie, XI partie p. 1079.  
62. M. M. P. RUDZKI. Remarque au sujet de mon mémoire „La gravité à Cracovie, S. Francisco etc.“ p. 1081.

Séance du lundi 2 Décembre 1907.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

56. MM. L. MARCHLEWSKI m. t. et J. ROBEL. **Studia nad chlorofilem.** (*Studies on colouring matters of the chlorophyllgroup*). (*Etudes sur les chlorophylles*).

In continuation of the researches of one of us in connection with the chlorophylls and their derivatives we have obtained results on which we wish to report in this preliminary note.

By the treatment of a crude solution of the chlorophylls in 80% alcohol with gaseous hydrochloric acid a black-brown sediment is formed, which has been used by E. Schunck and one of us for the preparation of various chlorophyll derivatives. The sediment itself did not at the time invite closer investigations, it could not be obtained in the crystallized state. Its general character reminded very much of Hoppe-Seylers chlorophyllan.

This year appeared an article by Willstätter on chlorophyll, which forms a continuation of his very remarkable researches on this subject. The author described a substance under the name of

phäophytine, which is formed by the action of oxalic acid on crude chlorophyll solutions. The properties described of phäophytine agree so well with those of the sediment mentioned above that there could not in our minds remain any doubt that the two substances must be identical. In order to prove this identity absolutely, we have prepared phäophytine and the hydrochloric sediment from maple-leaves and compared the two. Both products were purified by a method often used by Schunck and one of us for the purification of chlorophyll derivatives, namely by precipitating their chloroformic solutions with alcohol of 96%. The elementary composition of both substances was found to be identical, a fact which is however not sufficiently convincing. More weight carry the following facts. The physical and chemical properties of both substances are exactly alike. The solubilities, behaviour at elevated temperatures, fluorescence and spectra are in all details the same. The spectrum of our phäophytine-preparation does not however agree in several small details with the one described by Willstätter.

We are however for the present not prepared to vouch for the uniformity of both substances. It is true, the analyses of various preparations agree well and samples do not change their composition on further purifications by means of chloroform and alcohol, but the composition of various chlorophyll derivatives is so very similar that the constancy of composition of a preparation of this kind does not, to our mind, prove its homogeneity. Phäophytine yields under the treatment of conc. hydrochloric acid phyllocyanine and phylloxanthine, so does also, as is well known, the hydrochloric sediment, which for the sake of brevity, we shall call in future phyllogene. It was interesting to settle the question whether phyllogene contains phyllocyanine and phylloxanthine in the free state or whether these products are formed by the further action of hydrochloric acid in conc. solutions, a question which is of course closely connected with the discussed uniformity, or otherwise, of phyllogene. It was easy to prove that in the case of phyllogene prepared without the application of high temperatures, for instance by the treatment of concentrated crude chlorophyll solutions in 96% alcohol with a 10% hydrochloric acid, a product results which actually does not contain any phyllocyanine.

Phyllocyanine may be extracted from its ethereal solution comparatively easily with 15% hydrochloric acid. The ethereal solution

of phyllogene under these conditions does not give off any colour. Even a 20% acid remains nearly colourless, but a 28% acid gets coloured very strongly. Another interesting and important question: whether phyllogene does not contain phylloxanthin in the free state, could also be solved with comparative certainty. Phylloxanthine dissolves somewhat in 20% acid, easier in 24% acid, whereas an ethereal solution of phyllogene gives off scarcely any colour to a 24% acid. We have found that phylloxanthine is able to form metallic salts in exactly the same manner as phyllocyanine although in some cases the reaction is rather slow. It has been found for instance that phylloxanthine reacts with zinc hydroxide in the presence of carbon dioxide, yielding a compound similar to that described by Schunck in the case of phyllocyanine and which may be compared with the interesting substances obtained by Siegfried by acting on amino acids with baryum hydroxide and carbon dioxide.

Conc. hydrochloric acid acting on phylogene produces besides a large amount of decomposition products, which cannot be purified, phyllocyanine and phylloxanthine. In order to decide the question whether under such conditions several phyllocyanines are formed, we have poured the hydrochloric acid solution into a large excess of water, extracted with ether, filtered the ethereal solution and treated the latter successively with 5, 10, 15, 20 and 27.7% hydrochloric acid. The two weaker acids did practically extract no colouring matter, the third extracted the chief amount of phyllocyanine present, whereas the 20% acid extracted a mixture of phylloxanthine and perhaps some unaltered phyllogene. The ether left after extracting it with 20% acid contained chiefly phylloxanthine which could be extracted with 28.7% hydrochloric acid. The isolation of the respective colouring matter was carried out in the usual way, viz. after diluting the acid solutions with water by extraction with ether, evaporating the latter and crystallising the free colouring matter from a suitable solvent. The colouring matters taken up by the 20% acid, were treated again with conc. hydrochloric acid, and in this manner a further quantity of phyllocyanine and phylloxanthine were obtained.

Next to the phyllocyanine described by E. Schunck it was impossible to isolate another colouring matter of similar properties.



57. M. K. ŻORAWSKI m. c. O pewnym związku dotyczącym równań różniczkowych cząstkowych rzędu pierwszego. (*Über eine die partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung betreffende Relation*). (*Sur une relation concernant les équations aux dérivées partielles du premier ordre*).

In der Note „Aufstellung einiger Krümmungsformeln, die Integralflächen partieller Differentialgleichungen erster Ordnung betreffen“ habe ich <sup>1)</sup> unter Anderem durch Benützung der Gleichungen von Gauss und Mainardi-Codazzi eine Relation aufgestellt, der die Normalkrümmung orthogonaler Trajektorien von charakteristischen Kurven auf Integralflächen partieller Differentialgleichungen erster Ordnung genügt. In dem gegenwärtigen Beitrag wird eine diese Differentialgleichungen betreffende Zuordnung erörtert und die obenerwähnte Relation in Verbindung mit dieser Zuordnung und unabhängig von den Gleichungen von Gauss und Mainardi-Codazzi abgeleitet.

1. Es seien  $x, y, z$  rechtwinklige Punktkoordinaten im Raume; man nehme die Bezeichnungen:

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y},$$

$$r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \quad s = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$$

an und man betrachte die Schar von partiellen Differentialgleichungen:

$$(1) \quad F(x, y, z, p, q) = c,$$

wo  $c$  eine willkürliche Konstante bezeichnet. Es wird vorausgesetzt, daß die Beziehung (1) in der Tat mindestens eine der Größen  $p$  und  $q$  enthält.

Wir betrachten ferner die Beziehung:

$$(2) \quad z = \omega(x, y, a, b, c)$$

wo  $a, b$  zwei weitere voneinander und von  $c$  unabhängige willkürliche Konstanten bezeichnen und wir setzen voraus, daß diese Beziehung bei beliebigem Werte von  $c$  eine vollständige Lösung der

<sup>1)</sup> Archiv der Mathematik und Physik. III Reihe. Band XL. S. 197—205.

Differentialgleichung (1) ist. Der Kürze halber werden wir jede solche Beziehung (2) als Lösung  $L$  der Gleichung (1) bezeichnen. Diese Lösung bestimmt  $\infty^3$  Flächen im Raume und wir wollen zwei Lösungen  $L$  dann und nur dann als voneinander verschieden betrachten, falls sie zwei voneinander verschiedene Scharen von  $\infty^3$  Flächen definieren. Es sind also die Lösungen (2) und

$$(3) \quad z = \omega'(x, y, a', b', c)$$

dann und nur dann miteinander identisch, wenn man  $a'$  und  $b'$  in solcher Weise als Funktionen von  $a, b, c$  bestimmen kann, daß die Beziehung (2) in die Beziehung (3) übergeht.

Es sei jetzt eine bestimmte Beziehung (2) vorgelegt, die eine Lösung  $L$  der Gleichung (1) definiert. Für diese Lösung  $L$  können aus (2) die Größen  $p, q, r, s, t$  als Funktionen von  $x, y$  und  $a, b, c$  bestimmt werden. Die Beziehung (2) und die Ausdrücke für  $p$  und  $q$ , welche auf diese Weise erhalten werden, erlauben ihrerseits  $a, b, c$  als Funktionen von  $x, y, z, p, q$  zu bestimmen, und wenn man diese letztere Funktionen in die früheren Ausdrücke für  $r, s, t$  einsetzt, erhält man für  $r, s, t$  bestimmte Funktionen von  $x, y, z, p, q$ . Diese Funktionen hängen offenbar von der Wahl der Lösung  $L$  ab, sind aber von der Art, in welcher die willkürlichen Konstanten  $a, b$  in (2) auftreten, unabhängig. Wenn man ferner die Bezeichnungen:

$$(4) \quad \begin{aligned} P(f) &= \frac{\partial f}{\partial x} + p \frac{\partial f}{\partial z} + r \frac{\partial f}{\partial p} + s \frac{\partial f}{\partial q}, \\ Q(f) &= \frac{\partial f}{\partial y} + q \frac{\partial f}{\partial z} + s \frac{\partial f}{\partial p} + t \frac{\partial f}{\partial q} \end{aligned}$$

einführt, so wird man leicht einsehen, daß die erhaltenen Funktionen für  $r, s, t$  die Beziehungen:

$$(5) \quad \begin{aligned} P(F) &= 0, & Q(F) &= 0, \\ P(s) &= Q(r), & P(t) &= Q(s) \end{aligned}$$

befriedigen. Es sind also für eine vorgelegte Lösung  $L$  die Differentialquotienten  $r, s, t$  bestimmte Funktionen von  $x, y, z, p, q$ , welche den Beziehungen (5) genügen.

Es ist nun anderseits leicht einzusehen, daß wenn man für  $r, s, t$  bestimmte Funktionen von  $x, y, z, p, q$  wählt, die den Be-

dingungen (5) genügen, die zugehörigen Integralflächen der Schar von Differentialgleichungen (1) eine bestimmte Lösung  $L$  bilden. In der Tat müssen die genannten Integralflächen das System:

$$(6) \quad \begin{aligned} dz &= p dx + q dy, \\ dp &= r dx + s dy, \\ dq &= s dx + t dy \end{aligned}$$

befriedigen. Dasselbe ist infolge der Beziehungen (5) unbeschränkt integrierbar und ein Integral desselben ist  $F$ . Das System von Integralgleichungen des Systems (6) kann in der Form:

$$(7) \quad \begin{aligned} \Phi(x, y, z, p, q) &= a, \\ \Psi(x, y, z, p, q) &= b, \\ F(x, y, z, p, q) &= c, \end{aligned}$$

geschrieben werden, wo die Funktionen  $\Phi, \Psi, F$  in bezug auf  $z, p, q$  unabhängig sind. Aus den Gleichungen (7) folgt eine Beziehung:

$$z = \omega(x, y, a, b, c),$$

welche eine Schar von  $\infty^3$  Flächen definiert. Die Art, in welcher die willkürlichen Konstanten  $a, b$  hier auftreten, hängt von der Wahl der Integrale  $\Phi$  und  $\Psi$  ab, die Flächenschar jedoch, d. h. die Lösung  $L$  ist von der Wahl dieser Integrale unabhängig. Es gehört also zu den vorgelegten Funktionen  $r, s, t$  von  $x, y, z, p, q$ , die den Beziehungen (5) genügen, eine bestimmte Lösung  $L$  der Schar von Differentialgleichungen (1).

In den soeben betrachteten Sätzen ist eine gegenseitige Zuordnung der Lösungen  $L$  der Gleichung (1) und der Funktionen  $r, s, t$  von  $x, y, z, p, q$ , welche die Beziehungen (5) befriedigen, erörtert worden. Wir beabsichtigen nun aus dieser Zuordnung eine andere abzuleiten, in welcher an Stelle  $r, s, t$  eine Größe auftritt, die eine unmittelbare geometrische Bedeutung besitzt. Die Umgestaltung der betreffenden Bedingungsgleichungen bildet nämlich den Zweck der vorliegenden Abhandlung.

2. Wir setzen jetzt voraus, daß die Charakteristiken der Differentialgleichungen (1) im allgemeinen keine Minimalkurven sind und wenden alle Bezeichnungen der früher erwähnten Abhandlung an. Wir werden in der Folge die Formeln dieser Abhandlung in



der Weise zitieren, daß wir der betreffenden Zahl den Buchstaben  $A$  hinzufügen.

Wenn die Kurvenscharen 1 und 2 der erwähnten Abhandlung Scharen der Krümmungslinien sind, so sind  $n_1$  und  $n_2$  Hauptnormalkrümmungen, die wir  $h_1$  und  $h_2$  nennen wollen. Bei der angenommenen Bezeichnungsweise befriedigen diese Hauptnormalkrümmungen die Gleichung zweiten Grades:

$$H^4 h^2 + [(1 + q^2) r - 2 p q s + (1 + p^2) t] H h + r t - s^2 = 0,$$

man hat folglich:

$$h_1 + h_2 = -\frac{1}{H^3} [(1 + q^2) r - 2 p q s + (1 + p^2) t],$$

$$h_1 h_2 = \frac{1}{H^4} (r t - s^2).$$

Es ist aber bekanntlich:

$$n_1 + n_2 = h_1 + h_2, \quad n_1 n_2 - m^2 = h_1 h_2,$$

es folgen also die Beziehungen:

$$(1 + q^2) r - 2 p q s + (1 + p^2) t + H^3 (n_1 + n_2) = 0, \quad (8)$$

$$r t - s^2 = H^4 (n_1 n_2 - m^2). \quad (9)$$

Diese Beziehungen könnten wir auf Grund der Formeln unserer früheren Abhandlung aufstellen, ohne uns auf die benützten flächentheoretischen Relationen zu berufen; darauf gehen wir aber nicht näher ein.

Man betrachte nun das System von drei Gleichungen von denen eine die Relation (8) ist und die beiden anderen die zwei ersten der Bedingungen (5) sind, d. h. man betrachte das System:

$$\left. \begin{aligned} F_p r + F_q s &+ F_x + p F_z = 0, \\ F_p s &+ F_q t + F_y + q F_z = 0, \\ (1 + q^2) r - 2 p q s + (1 + p^2) t + H^3 (n_1 + n_2) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Für eine gegebene Funktion  $F$  sind alle hier vorkommenden Größen mit Ausnahme von  $r, s, t, n_2$  vollständig bestimmte Funktionen von  $x, y, z, p, q$ . Nimmt man nun für  $r, s, t$  solche Funktionen von  $x, y, z, p, q$  an, welche die zwei ersten Gleichungen dieses

Systems befriedigen, so bekommt man für  $n_2$  eine vollständig bestimmte Funktion von  $x, y, z, p, q$ . Wenn anderseits  $n_2$  eine vorgelegte Funktion von  $x, y, z, p, q$  ist, so können aus dem Systeme (10) für  $r, s, t$  vollständig bestimmte Funktionen von  $x, y, z, p, q$  erhalten werden, da die Determinante:

$$\begin{vmatrix} F_p & F_q & 0 \\ 0 & F_p & F_q \\ 1+q^2 & -2pq & 1+p^2 \end{vmatrix} = R^2$$

nicht identisch gleich Null ist. Daraus folgt, daß in der Zuordnung, die unter 1 betrachtet wurde, an Stelle von  $r, s, t$ , die die zwei ersten Gleichungen des Systems (10) befriedigen, die Normalkrümmung  $n_2$  eingeführt werden kann. Die Funktionen  $r, s, t$  mußten dabei die zwei letzten der Bedingungen (5) erfüllen. Es fragt sich also, wodurch diese letzten Bedingungen bei Einführung von  $n_2$  zu ersetzen sind.

Diese Frage läßt sich leicht beantworten. Man führe nämlich an den Relationen (10) die Operationen  $Pf$  und  $Qf$  aus; es folgen die Beziehungen:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_p P(r) + F_q P(s) \quad \quad \quad + P_1 = 0, \\ F_p P(s) \quad + F_q P(t) \quad \quad \quad + P_2 = 0, \\ (1+q^2) P(r) - 2pq P(s) + (1+p^2) P(t) + P_3 = 0, \\ F_p Q(r) + F_q Q(s) \quad \quad \quad + Q_1 = 0, \\ F_p Q(s) \quad + F_q Q(t) \quad \quad \quad + Q_2 = 0, \\ (1+q^2) Q(r) - 2pq Q(s) + (1+p^2) Q(t) + Q_3 = 0, \end{array} \right.$$

wo  $P$  und  $Q$  mit verschiedenen Indices folgende Größen bezeichnen:

$$\begin{aligned} P_1 &= P(F_x + p F_z) + P(F_p) r + P(F_q) s, \\ P_2 &= P(F_y + q F_z) + P(F_p) s + P(F_q) t, \\ P_3 &= P(H^3(n_1 + n_2)) + 2p(rt - s^2), \\ Q_1 &= Q(F_x + p F_z) + Q(F_p) r + Q(F_q) s, \\ Q_2 &= Q(F_y + q F_z) + Q(F_p) s + Q(F_q) t, \\ Q_3 &= Q(H^3(n_1 + n_2)) + 2q(rt - s^2). \end{aligned}$$

Aus der zweiten und der vierten von den Gleichungen (11) folgt:

$$(12) \quad F_p[P(s) - Q(r)] + F_q[P(t) - Q(s)] = 0,$$

da es leicht verifiziert werden kann, daß

$$P_2 - Q_1 = 0,$$

worauf wir nicht eingehen. Man multipliziere ferner die sechs Gleichungen (11) der Reihe nach mit folgenden Faktoren:

$$-(1 + q^2), \quad pq \cdot F_p, \quad pq, \quad -(1 + p^2), \quad F_q$$

und bilde die Summe der erhaltenen Relationen. Es ist leicht zu sehen, daß man auf diese Weise mit Hilfe der Bezeichnungen (5, A), in welchen  $a, b, c$  durch  $\alpha, \beta, \gamma$  zu ersetzen sind, die Relation:

$$\begin{aligned} & -\beta [P(s) - Q(r)] + \alpha [P(t) - Q(s)] = \\ & = (1 + q^2) P_1 - pq(P_2 + Q_1) + (1 + p^2) Q_2 - \\ & \quad - (F_p P_2 + F_q Q_3) \end{aligned} \quad (13)$$

erhält. Da nun

$$\alpha F_p + \beta F_q = R^2$$

von Null verschieden ist, so folgt, daß den zwei letzten der Relationen (5) die Relation:

$$\begin{aligned} & (1 + q^2) P_1 - pq(P_2 + Q_1) + (1 + p^2) Q_2 \\ & - (F_p P_3 + F_q Q_3) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

äquivalent ist. Diese Relation ist eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung in bezug auf  $n_2$ . Da nun für Integralfächen einer partiellen Differentialgleichung die Größe  $n_2$  die Gleichung (19) der oben erwähnten Abhandlung befriedigen muß, so sieht man, daß sich diese Gleichung (14) auf die genannte Form (19) bringen läßt. Es scheint von Interesse zu sein, diese Umformung der Relation (14) durchzuführen, und damit beschäftigen wir uns in den folgenden Nummern des gegenwärtigen Aufsatzes.

3. Wir haben in den zwei ersten Nummern die Symbole  $P(f)$  und  $Q(f)$  gebraucht. Andererseits haben wir in der früher erwähnten Abhandlung mit den Symbolen  $W_1(f)$  und  $W_2(f)$  zu tun gehabt. Wir werden noch weiterhin die Bezeichnung:

$$(F, f) = F_q \frac{\partial f}{\partial p} - F_p \frac{\partial f}{\partial q}$$

gebrauchen und zuerst die Beziehungen ableiten, die zwischen diesen fünf Symbolen bestehen.



Auf Grund der Bezeichnungen (4) und unter Berücksichtigung der zwei ersten der Gleichungen (10) bekommt man:

$$F_p P(f) + F_q Q(f) = F_p \left( \frac{\partial f}{\partial x} + p \frac{\partial f}{\partial z} \right) + F_q \left( \frac{\partial f}{\partial y} + q \frac{\partial f}{\partial z} \right) - \\ - (F_x + p F_z) \frac{\partial f}{\partial p} - (F_y + q F_z) \frac{\partial f}{\partial q},$$

man erhält also die Beziehung:

$$(15) \quad F_p P(f) + F_q Q(f) = W_1(f).$$

Man bemerke ferner, daß

$$\frac{dp}{ds_2} = r \frac{dx}{ds_2} + s \frac{dy}{ds_2}, \\ \frac{dq}{ds_2} = s \frac{dx}{ds_2} + t \frac{dy}{ds_2},$$

daß demnach auf Grund der Formeln (6, A) und der Formeln (14, A) die Beziehungen:

$$(16) \quad \alpha s - \beta r = H^2 (\alpha m + H F_q n_2), \\ \alpha t - \beta s = H^2 (\beta m - H F_p n_2)$$

sich ergeben. Es ist aber

$$\beta P(f) - \alpha Q(f) = \beta \left( \frac{\partial f}{\partial x} + p \frac{\partial f}{\partial z} \right) - \alpha \left( \frac{\partial f}{\partial y} + q \frac{\partial f}{\partial z} \right) - \\ - (\alpha s - \beta r) \frac{\partial f}{\partial p} - (\alpha t - \beta s) \frac{\partial f}{\partial q}$$

und wenn man berücksichtigt, daß

$$\alpha q - \beta p = c,$$

und die Beziehungen (16) ausnützt, so kommt man leicht auf die Beziehung:

$$(17) \quad \beta P(f) - \alpha Q(f) = W_2(f) - H^3 n_2(F, f)$$

Wenn man die Relationen (15) und (17) in bezug auf  $P(f)$  und  $Q(f)$  auflöst, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 P(f) &= \frac{1}{R^2} \{a W_1(f) + F_q [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)]\}, \\
 Q(f) &= \frac{1}{R^2} \{b W_1(f) - F_p [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)]\}.
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Außer den hier benützten Symbolen scheint es für die Durchführung der Rechnungen vorteilhaft zu sein, noch zwei weitere Symbole einzuführen. Wir wollen nämlich die Bezeichnungen:

$$\begin{aligned}
 U(f) &= (1 + p^2) Q(f) - pq P(f), \\
 V(f) &= (1 + q^2) P(f) - pq Q(f)
 \end{aligned}$$

gebrauchen und diese neuen Symbole mit  $W_1(f)$ ,  $W_2(f)$  und  $(F, f)$  in Verbindung setzen. Man sieht leicht ein, daß die Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 (1 + p^2) b - pq a &= H^2 F_q, \\
 (1 + q^2) a - pq b &= H^2 F_p
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

stattfinden und man kommt mit Hilfe derselben auf Grund der Formeln (18) auf die Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
 U(f) &= \frac{1}{R^2} \{H^2 F_q W_1(f) - a [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)]\}, \\
 V(f) &= \frac{1}{R^2} \{H^2 F_p W_1(f) + b [W_2(f) - H^3 n_2(F, f)]\}.
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Die unter 2. abgeleitete Bedingung (14) läßt sich mit Benützung der Symbole  $U(f)$ ,  $V(f)$  und  $W_1(f)$  folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned}
 &V(F_x + p F_z) + U(F_y + q F_z) + \\
 &+ r V(F_p) + s V(F_q) + s U(F_p) + t U(F_q) - \\
 &- W_1[H^3(n_1 + n_2)] - 2(p F_p + q F_q)(r t - s^2) = 0.
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Wir wollen unsere Aufgabe der Umformung dieser Bedingung in der Weise genauer formulieren, daß wir diese Bedingung womöglich durch Anwendung der Größen  $n_1$ ,  $m$ ,  $n_2$  und der Symbole  $W_1(f)$ ,  $W(f)$ ,  $F(f)$  darzustellen suchen.

4. Man wende sich zuerst zu den Formeln (9, A) und (10, A). Es folgen aus ihnen durch Auflösung die Werte:

$$\begin{aligned}
 F_x + p F_z &= H(a n_1 + H F_q m), \\
 F_y + q F_z &= H(b n_1 - H F_p m).
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Man führe ferner die folgenden neuen Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned} p F_p + q F_q &= h, \\ F_q W_1(F_p) - F_p W_1(F_q) &= u_1, F_q W_2(F_p) - F_p W_2(F_q) = u_2, \\ a W_1(F_p) + b W_1(F_q) &= v_1, a W_2(F_p) + b W_2(F_q) = v_2, \\ F_q^2 F_{pp} - 2 F_p F_q F_{pq} + F_p^2 F_{qq} &= \\ &= F_q(F, F_p) - F_p(F, F_q) = \Omega. \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser und der früheren Formeln soll jetzt die Umgestaltung der Summe:

$$(23) \quad V(F_x + p F_z) + U(F_y + q F_z)$$

unternommen werden. Setzt man in dieselbe die Werte (22) ein, so gelangt man zu dem Ausdrücke:

$$\begin{aligned} [a V(H) + b U(H)] n_1 + 2 H [F_q V(H) - F_p U(H)] m + \\ + H [V(a) + U(b)] n_1 + H^2 [V(F_q) - U(F_p)] m + \\ + H [a V(n_1) + b U(n_1)] + H^2 [F_q V(m) - F_p U(m)]. \end{aligned}$$

Auf Grund der Beziehungen, welche unter 3. angegeben waren und mit Hilfe der eingeführten Bezeichnungen können die sämtlichen eckigen Klammern des letzten Ausdruckes in einer anderen Form dargestellt werden. Man gelangt nämlich mit Leichtigkeit zu folgenden Formeln:

$$\begin{aligned} a V(H) + b U(H) &= H^2 W_1(H), \\ F_q V(H) - F_p U(H) &= W_2(H) + H^2 c n_2, \\ V(a) + U(b) &= \frac{H^2}{R^2} [F_p W_1(a) + F_q W_1(b)] + \frac{1}{R^2} [b W_2(a) - \\ &- a W_2(b)] - \frac{H^3}{R^2} [b (F, a) - a (F, b)] n_2, \\ V(F_q) - U(F_p) &= \frac{1}{R^2} v_2 - \frac{H^2}{R^2} u_1 - \frac{H^3}{R^2} [a (F, F_p) + b (F, F_q)] n_2, \\ a V(n_1) + b U(n_1) &= H^2 W_1(n_1), \\ F_q V(m) - F_p U(m) &= W_2(m) - H^3 (F, m) n_2. \end{aligned}$$

Wir wollen die drei ersten derselben anders darstellen. Man bekommt leicht die Formel:

$$W_1(H) = -\frac{1}{H} [p (F_x + p F_z) + q (F_y + q F_z)]$$



und wenn man in dieselbe die Werte (22) einsetzt und berücksichtigt, daß

$$a p + b q = h H^2,$$

so wird:

$$W_1(H) = H(c m - h H n_1); \quad (24)$$

wir erhalten daher die Formel:

$$a V(H) + b U(H) = H^3(c m - h H n_1).$$

Es leuchtet ferner ein, daß

$$W_2(H) = -h H^3 m,$$

und man gelangt zu der Formel:

$$F_q V(H) - F_p U(H) = H^2(c n_2 - h H m).$$

Nunmehr betrachten wir den Ausdruck, den wir für  $V(a) + U(b)$  erhalten haben. Wir erhalten zunächst die Formeln:

$$\begin{aligned} W_1(a) &= (1 + p^2) W_1(F_p) + p q W_1(F_q) - \\ &\quad - (2 p F_p + q F_q)(F_x + p F_z) - p F_q(F_y + q F_z), \\ W_1(b) &= p q W_1(F_p) + (1 + q^2) W_1(F_q) - \\ &\quad - q F_p(F_x + p F_z) - (p F_p + 2 q F_q)(F_y + q F_z) \end{aligned}$$

und wenn wir die Formel (9, A) benutzen, so ergibt sich:

$$F_p W_1(a) + F_q W_1(b) = v_1 - 2 h H R^2 n_1. \quad (25)$$

Man erhält ferner mit Leichtigkeit die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} W_2(a) &= (1 + p^2) W_2(F_p) + p q W_2(F_q) - \\ &\quad - H^2 m [2 p a F_p + (a q + b p) F_q], \\ W_2(b) &= p q W_2(F_p) + (1 + q^2) W_2(F_q) - \\ &\quad - H^2 m [2 q b F_q + (a q + b p) F_p] \end{aligned}$$

und wenn man einerseits die Relation:

$$a F_p + b F_q = R^2$$

und andererseits die Relationen (19) beachtet, so kommt man leicht zu der Formel:

$$b W_2(a) - a W_2(b) = H^2 u_2 + H^2 R^2 m c. \quad (26)$$

Es sei noch bemerkt, daß die Formeln:

$$\begin{aligned}(F, a) &= (1 + p^2) (F, F_p) + p q (F, F_q) + h F_q, \\ (F, b) &= p q (F, F_p) + (1 + q^2) (F, F_q) - h F_p\end{aligned}$$

stattfinden und daß man auf Grund derselben mit Hilfe der Relationen (19) zu der Formel:

$$(27) \quad b(F, a) - a(F, b) = h R^2 + H^2 \Omega$$

gelangt. Auf Grund der erhaltenen Formeln (25), (26) und (27) ergibt sich jetzt:

$$\begin{aligned}V(a) + U(b) &= \frac{H^2}{R^2} (v_1 + u_2) - 2 h H^3 n_1 + H^2 c m - \\ &\quad - \frac{H^3}{R^2} (h R^2 + H^2 \Omega) n_2.\end{aligned}$$

Die sämtlichen erhaltenen Resultate ermöglichen uns einen Ausdruck für die Summe (23) zu gewinnen. Und zwar ergibt sich:

$$\begin{aligned}& V(F_x + p F_z) + U(F_y + q F_z) = 2 H^3 c m (n_1 + n_2) + \\ & + \frac{H^3}{R^2} (v_1 + u_2) n_1 - h H^4 (3 n_1^2 + 2 m^2 + n_1 n_2) - \frac{H^6}{R^2} \Omega n_1 n_2 + \\ & + \frac{H^2}{R^2} [v_2 - H^2 u_1 - H^3 (a(F, F_p) + b(F, F_q)) n_2] m + \\ (28) \quad & + H^2 [H W_1(n_1) + W_2(m) - H^3 (F, m) n_2].\end{aligned}$$

Auf Grund dieser Formel und einiger weiterer Rechnungen gewinnt man ohne Schwierigkeit die gewünschte Form der Relation (21).

5. Wir wenden uns jetzt zur Berechnung der Summe:

$$r V(F_p) + s U(F_q) + s V(F_q) + t U(F_p).$$

Auf Grund der Formeln (20) kann man diese Summe folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned}& \frac{H^2}{R^2} (r F_p + s F_q) W_1(F_p) + \frac{H^2}{R^2} (s F_p + t F_q) W_1(F_q) + \\ & + \frac{1}{R^2} (b r - a s) [W_2(F_p) - H^3 n_2(F, F_p)] + \\ & + \frac{1}{R^2} (b s - a t) [W_2(F_q) - H^3 n_2(F, F_q)].\end{aligned}$$

Es ergibt sich somit mit Hilfe der Relationen (10) und (16) die folgende Formel:

$$\begin{aligned} r V(F_p) + s U(F_p) + s V(F_q) + t U(F_q) &= \\ &= \frac{H^6}{R^2} \Omega n_2^2 - \frac{H^3}{R^3} (v_1 n_1 + u_2 n_2) - \\ - \frac{H^2}{R^2} [v_2 + H^2 u_1 - H^3 (\alpha(F, F_p) + \beta(F, F_q)) n_2] m \end{aligned} \quad (29)$$

Zuletzt sollen noch jene Glieder umgestaltet werden, die in der dritten Zeile der Bedingung (21) stehen. Mit Hilfe der Formeln (24) und (9) ergibt sich:

$$\begin{aligned} W_1 [H^3 (n_1 + n_2)] + 2 (p F_p + q F_q) (r t - s^2) &= \\ = H^3 W_1 (n_1 + n_2) + 3 H^3 c m (n_1 + n_2) - \\ - h H^4 (3 n_1^2 + 2 m^2 + n_1 n_2) \end{aligned} \quad (30)$$

Die Formeln (28), (29) und (30) erlauben nun der Relation (14) die gewünschte Form zu geben. Wir erhalten die Beziehung:

$$\begin{aligned} H W_1 (n_2) - W_2 (m) - \frac{H}{R^2} u_2 n_1 + 2 \frac{H^2}{R^2} u_1 m + \\ + H c m n_1 + [H^3 (F, m) + \frac{H}{R^2} u_2 + \frac{H^4}{R^2} \Omega n_1 + \\ + H c m] n_2 - \frac{H^4}{R^2} \Omega n_2^2 = 0. \end{aligned} \quad (31)$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß diese Relation mit der Relation (19, A) tatsächlich übereinstimmt. Mit Hilfe der Bezeichnungen der gegenwärtigen Note erhält man nämlich für die in der oben citierten Abhandlung angeführten Größen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{R^3} u_2 + \frac{c}{R} m, \quad \beta = - \frac{H^3}{R^3} \Omega, \\ \gamma &= \frac{H^2}{R} (F, m) + \frac{1}{R^3} u_2 + \frac{H^3}{R^3} \Omega n_1 + \frac{c m}{R}, \\ \delta &= - \frac{1}{H R} W_2 (m) - \frac{1}{R^3} u_2 n_1 + 2 \frac{H}{R^3} u_1 m + \frac{c n_1 m}{R}, \end{aligned}$$

aus welchen folgt, daß die Relation (14) in der Form:



$$(32) \quad \frac{1}{R} W_1(n_2) + \beta n_2^2 + \gamma n_2 + \delta = 0$$

dargestellt werden kann, d. h. daß sie in der Tat mit der Relation (19, A) übereinstimmt.

Nun kehren wir noch zu den Betrachtungen zurück, die unter 1. und 2. angeführt waren. In der oben erörterten Zuordnung einer Lösung  $L$  zu einem Systeme von Funktionen  $r, s, t$ , welche die Bedingungen (5) erfüllen, können diese Funktionen  $r, s, t$  durch die Normalkrümmung  $n_2$  ersetzt werden, die der Gleichung (32) genüge leistet. Man kann somit sagen, daß jeder Lösung  $L$  eine Normalkrümmung  $n_2$  entspricht, welche eine bestimmte Funktion von  $x, y, z, p, q$  ist, die der Gleichung (32) genüge leistet und umgekehrt, daß jeder Normalkrümmung  $n_2$ , die eine bestimmte Funktion von  $x, y, z, p, q$  ist und die Gleichung (32) befriedigt, eine bestimmte Lösung  $L$  angehört.

58. M. W. SIERPIŃSKI. O rozwinięciu wyrażenia  $\sqrt[m]{a}$  na iloczyn nieskończony. (*Sur le développement de l'expression  $\sqrt[m]{a}$  en un produit infini*). Mémoire présenté par M. S. Zaremba m. c.

**Théorème.** Soit  $a$  un entier, supérieur à l'unité et  $x$  un nombre réel vérifiant la condition:  $x < 1$ .

Nous aurons:

$$(1) \quad a^x = \prod_{k=1}^{\infty} \left( 1 + \frac{\tau(a, k) \cdot x}{k - x} \right)$$

en désignant par  $\tau(a, k)$  une fonction numérique des deux variables  $a$  et  $k$ , égale à  $1 - a$  ou à l'unité, suivant que l'entier  $k$  est divisible par  $a$  ou ne l'est pas.

**Démonstration.**

Nous avons, comme on sait (Euler, Gauss), pour toute valeur réelle et supérieure à  $-1$  de  $z$

$$\lim_{n=\infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n}{(1+z)(2+z) \dots (n+z)} \cdot n^z = \Gamma(1+z).$$

Donc, en posant:

$$f(n, x) = \frac{1 \cdot 2 \dots n}{(1-x)(2-x) \dots (n-x)} n^{-x}, \quad (2)$$

nous aurons pour  $x < 1$ :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f(n, x) = \Gamma(1-x) \neq 0$$

et

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f(an, x) = \Gamma(1-x),$$

d'où:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f(an, x)}{f(n, x)} = 1. \quad (3)$$

Mais, en vertu de (2) on a:

$$f(n, x) = n^{-x} \prod_{i=1}^n \frac{i}{i-x}; \quad a^x f(an, x) = n^{-x} \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x}.$$

En divisant membre à membre la seconde de ces égalités par la première, il vient:

$$a^x \frac{f(an, x)}{f(n, x)} = \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i}$$

d'où:

$$a^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i} \quad (4)$$

à cause de la relation (3).

Dans l'expression

$$\prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i}$$

nous avons  $an + n$  facteurs. Groupons-les comme il suit: après chaque système de  $a$  facteurs consécutifs du premier produit, écrivons un facteur du second. Dans le produit obtenu de cette façon, tout facteur de la forme  $\frac{aj}{aj-x}$  sera suivi par un facteur de la forme  $\frac{j-x}{j}$ , pour  $j = 1, 2, \dots, n$ . Remplaçons, dans l'expression con-

siderée, chaque couple de deux facteurs de la forme précédente par leur produit et remarquons que

$$\frac{aj}{aj-x} \cdot \frac{j-x}{j} = 1 + \frac{(1-a)x}{aj-x}.$$

Nous obtiendrons un produit de  $an$  facteurs. En désignant le facteur de rang  $k$  par  $1 + u_k$ , nous aurons  $u_k = \frac{(1-a)x}{k-x}$  ou  $u_k = \frac{x}{k-x}$  suivant que  $k$  sera divisible par  $a$  ou ne le sera pas. Par conséquent, en désignant par  $\tau(a, k)$  une fonction numérique définie par les conditions suivantes:

$$\begin{aligned} \tau(a, k) &= 1 && \text{pour } k \not\equiv 0 \pmod{a}, \\ \tau(a, k) &= 1 - a && \text{pour } k \equiv 0 \pmod{a}, \end{aligned}$$

nous pourrons écrire:

$$(5) \quad \prod_{i=1}^{an} \frac{i}{i-x} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{i-x}{i} = \prod_{k=1}^{an} \left( 1 + \frac{\tau(a, k) \cdot x}{k-x} \right)$$

d'où, en vertu de (4):

$$(6) \quad a^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^{an} \left( 1 + \frac{\tau(a, k) \cdot x}{k-x} \right).$$

Avec un peu d'attention, on s'assurera aisément que l'égalité (6) entraîne l'égalité (1) qu'il s'agissait précisément d'établir.

Il y a intérêt à faire remarquer que pour  $x$  rationnel, la formule (1) peut être démontrée d'une manière tout à fait élémentaire.

Nous allons le faire voir en supposant que l'on ait:  $x = \frac{1}{m}$ , où  $m$  est un nombre entier supérieur à l'unité.

La formule (1) donne alors:

$$(7) \quad \sqrt[m]{a} = \prod_{k=1}^{\infty} \left( 1 + \frac{\tau(a, k)}{m k - 1} \right).$$

En vertu de (5) nous avons:

$$\prod_{k=1}^{an} \left( 1 + \frac{\tau(a, k)}{m k - 1} \right) = \prod_{k=n+1}^{an} \frac{m k}{m k - 1}.$$



En posant

$$p_n = \prod_{k=1}^n \left( 1 + \frac{x(a, k)}{mk - 1} \right) \quad (8)$$

nous en concluons:

$$p_{an}^m = \prod_{k=n+1}^n \left( \frac{mk}{mk - 1} \right)^m. \quad (9)$$

D'autre part on a:

$$a \prod_{k=n+1}^{an} \left( 1 - \frac{1}{k} \right) = 1.$$

Donc, en vertu de (9), nous aurons:

$$p_{an}^m = \prod_{k=n+1}^{an} \frac{1}{\left( 1 - \frac{1}{mk} \right)^m} = a \prod_{k=n+1}^{an} \frac{1 - \frac{1}{k}}{\left( 1 - \frac{1}{mk} \right)^m}.$$

Or

$$\left( 1 - \frac{1}{mk} \right)^m > 1 - \frac{m}{mk},$$

ou bien

$$\left( 1 - \frac{1}{mk} \right) > 1 - \frac{1}{k}, \quad (\text{pour } \frac{m}{k} > 1);$$

nous aurons donc

$$p_{an}^m < a \quad \text{et} \quad p_{an} < \sqrt[m]{a}.$$

Moyennant l'identité

$$\prod_{k=n+1}^{an} \left( 1 + \frac{m}{mk - 1} \right) = \frac{man + m - 1}{mn + m - 1},$$

il résulte de (9):

$$p_{an}^m = \prod_{k=n+1}^{an} \left( 1 + \frac{1}{mk - 1} \right)^m = \frac{man + m - 1}{mn + m - 1} \prod_{k=n+1}^{an} \frac{\left( 1 + \frac{1}{mk - 1} \right)^m}{1 + \frac{m}{mk - 1}},$$

d'où, en tenant compte de l'inégalité

$$\left(1 + \frac{1}{mk-1}\right)^m > 1 + \frac{m}{mk-1},$$

$$p_{an}^m > \frac{man + m - 1}{mn + m - 1} > \frac{mn}{mn + m - 1} a > \left(\frac{mn}{mn + m - 1}\right)^m a,$$

ce qui donne:

$$p_{an} > \frac{mn}{mn + m - 1} \sqrt[m]{a}.$$

En résumé nous avons:

$$\sqrt[m]{a} > p_{an} > \frac{mn}{mn + m - 1} \sqrt[m]{a},$$

d'où

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_{an} = \sqrt[m]{a}.$$

On reconnaîtra sans peine que cette égalité entraîne la suivante:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_n = \sqrt[m]{a}.$$

c'est à dire la formule (7) que nous voulions précisément établir.

Comme un des cas particuliers les plus curieux de la formule (7), signalons celle qui s'en déduit en posant  $a=2$ ; on trouve:

$$\sqrt[m]{2} = \left(1 + \frac{1}{m-1}\right) \left(1 - \frac{1}{2m-1}\right) \left(1 + \frac{1}{3m-1}\right) \left(1 - \frac{1}{4m-1}\right) \dots.$$

Pour  $m=2$  cette formule donne

$$\sqrt{2} = \left(1 + \frac{1}{1}\right) \left(1 - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{1}{5}\right) \left(1 - \frac{1}{7}\right) \dots,$$

formule qui sous une forme un peu différente a déjà été donnée par Euler <sup>1)</sup>.

Un second cas particulier intéressant est celui où, dans la formule (1), on pose

$$x = \frac{1}{2}.$$

Avec quelque attention on trouve alors:

$$\sqrt{a} = \prod_k \left(1 + \frac{(-1)^{E(\frac{k}{a})}}{k}\right)$$

<sup>1)</sup> Introductio in Analysin inf., Lausannae 1748, page 147.

où le symbole  $E(\frac{k}{a})$  représente la partie entière du quotient  $k:a$  et où le produit doit être étendu à toutes les valeurs impaires et non divisibles par  $a$  de  $k$ . Pour  $a=3$ , la formule précédente donne:

$$\frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{4 \cdot 8}{5 \cdot 7} \cdot \frac{10 \cdot 14}{11 \cdot 13} \cdot \frac{16 \cdot 20}{17 \cdot 19} \cdots,$$

formule, donnée par Stern <sup>1)</sup>.

59. M. M. SMOLUCHOWSKI. Kinetyczna teoria opalescencji gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych. (*Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs*)<sup>2)</sup>. Mémoire présenté par M. Lad. Natanson m. t.

§ 1. La différence fondamentale entre les deux méthodes employées dans la Physique des phénomènes matériels apparaît surtout en ceci: la Thermodynamique se sert de notions comme la densité, la pression, la température dérivées de l'observation macroscopique et idéalisées à l'aide de l'hypothèse de la continuité parfaite de ces quantités dans l'espace et dans le temps, tandis que la Théorie Moléculaire, reposant sur l'hypothèse de la hétérogénéité moléculaire de la matière, les remplace par des concepts de Statistique qui sont liés intimement à des notions de probabilité.

A juger d'après les discussions nombreuses qui ont eu lieu sur cette question, on pourrait affirmer qu'il n'existerait aucune contradiction entre les résultats de ces deux méthodes si l'état réel et l'état le plus vraisemblable des corps étaient toujours identiques ou (ce qui revient au même) si la plus petite particule encore accessible à notre observation contenait un nombre infini de molécules. En effet, en vertu de la grandeur de ce nombre, les deux manières de voir dont il vient d'être question aboutissent d'ordinaire aux mêmes conclusions, au moins en ce qui concerne les expériences réalisables en pratique.

Un problème intéressant s'impose toutefois: peut-on aborder l'analyse des écarts auxquels il faut s'attendre d'après la Théorie Cinétique entre l'état actuel, accidentel, et l'état le plus vraisemblable?

<sup>1)</sup> Lehrbuch der Algebr. Analysis. Leipzig 1860, page 375.

<sup>2)</sup> Une partie de ce travail a été communiquée en résumé au X Congrès Polonais des Sciences Naturelles et Médicales réuni à Lemberg en Juillet 1907.



ble, conforme à la Thermodynamique? Il s'agit surtout d'examiner s'il n'y a pas de cas où ces écarts pourraient être constatés par l'observation directe

L'importance d'une telle recherche consiste surtout en ceci: des phénomènes de ce genre permettraient de trancher la question de la valeur relative de la Thermodynamique et de la Théorie Cinétique. L'analyse de quelques cas appartenant à cette catégorie fait l'objet du présent mémoire.

§ 2. Un phénomène très caractéristique est constitué par les mouvements dont de petites particules suspendues dans un liquide ou dans un gaz devraient être animées par suite de l'agitation moléculaire. D'après l'opinion généralement reçue, une telle particule devrait se tenir immobile (en supposant le cas d'équilibre parfait); d'après la Théorie Cinétique au contraire, son centre de gravité serait animé d'une telle vitesse que son énergie cinétique serait égale en moyenne à l'énergie du mouvement de translation d'une molécule. C'est en vain que l'on essaierait de réaliser ce mouvement avec des corps relativement grands, à cause de la petitesse de leur parcours libre; mais on pourrait réussir avec des particules microscopiques puisque les élongations devraient augmenter en raison inverse de la racine carrée des dimensions.

Dans un mémoire précédent<sup>1)</sup> nous avons exposé des arguments importants en faveur de l'hypothèse que le mouvement ainsi prévu par la Théorie est le mouvement Brownien bien connu aux microscopistes; nous avons démontré que les valeurs théoriques sont d'accord avec les déterminations expérimentales de M. F. Exner. Cette théorie a trouvé un nouvel appui dans les recherches ultramicroscopiques de M. Th. Svedberg<sup>2)</sup> qui a vérifié quelques résultats théoriques (ordre de grandeur des élongations, leur dépendance de la viscosité) dans des conditions expérimentales tout à fait différentes de celles de M. F. Exner. Nous citerons encore un travail de M. Ehrenhaft<sup>3)</sup> qui a vé-

<sup>1)</sup> Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1906, p. 577.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Elektrochem., 12, p. 853, p. 909 (1906), Zeitschr. phys. Chem., 59, p. 451 (1907) et surtout son ouvrage: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen, Upsala 1907.

<sup>3)</sup> Wien. Akad. Sitzber. 116, p. 1175 (1907). M. R. Zsigmondy a bien voulu m'informer que, en 1902, il avait observé de tels mouvements dans les gaz, d'une façon qualitative à l'aide de l'ultramicroscope. (Voir: Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, p. 152). Dans le même ouvrage p. 108 nous trouvons une éva-

rifié les conclusions que nous avons formulées (loc. cit.) quant à la possibilité et la grandeur de ce mouvement dans les gaz. Il semble donc que le mouvement Brownien est bien un phénomène qui démontre d'une manière évidente la justesse des raisonnements cinétiques et en même temps l'inexactitude des notions de la Thermodynamique, en tant qu'il s'agit du mouvement ou du repos dans des éléments de volume de grandeur microscopique. Un tel corps qui, à l'origine, serait immobile gagnerait de l'énergie cinétique aux dépens de la chaleur du milieu ambiant dont la température est égale à la sienne.

§ 3. Examinons à présent d'une manière plus détaillée une autre question de ce genre; cherchons à évaluer les inégalités de densité que la Théorie Cinétique nous fait prévoir dans les gaz et les liquides. Cette question a été abordée dans un travail antérieur publié dans la Boltzmann-Festschrift, p. 626, 1904. Nous y avons prouvé que les molécules d'un gaz ne se répartissent pas de manière à rendre la densité tout à fait constante; leur groupement, réglé par les lois du hasard, sera plus dense en certains endroits, plus épars dans d'autres. En vue des applications ultérieures, notons la loi qui définit la probabilité d'un excès accidentel de densité dans un gaz parfait. Lorsque grâce au hasard il se trouve  $n$  molécules dans un espace qui devrait en contenir un nombre  $\nu$  en cas de distribution régulière, le rapport  $\frac{n}{\nu} - 1 = \delta$  sera appelé la condensation accidentelle. Or la probabilité d'une condensation accidentelle définie par les valeurs  $\delta \dots \delta + d\delta$  est (lorsque  $\nu$  est grand):

$$W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} d\delta \quad (1)$$

la valeur moyenne de l'excès de densité (positif ou négatif) est<sup>1)</sup>:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu \pi}}. \quad (2)$$

Pour des volumes renfermant un nombre  $\nu$  pas trop grand il

luation du mouvement des particules d'une solution colloïdale d'or (diamètre 0.006  $\mu$ ) qui démontre l'applicabilité de notre formule théorique à des particules plus de cent fois plus petites que celles de M. Exner.

<sup>1)</sup> Dans le mémoire cité, le facteur 2 se trouve dans le dénominateur; cette erreur est rectifiée plus haut.

résulte de ces formules une contradiction sensible avec la Thermodynamique qui exige une homogénéité parfaite en cas d'équilibre; on pourrait construire un *perpetuum mobile* (de „seconde espèce“) s'il existait des soupapes à section de l'ordre de  $[1 \mu]^2$  et de masse négligeable. Pour des gaz dont les molécules ont une grandeur finie et où agissent des forces intramoléculaires attractives, la forme de ces lois évidemment doit être modifiée.

Ces irrégularités de la densité peuvent avoir une influence sur l'équation caractéristique du gaz en question. Nous avons indiqué que la déduction de l'équation de M. Van der Waals est défectueuse par suite de la supposition d'une homogénéité parfaite.

§ 4. Examinons à présent la probabilité de condensations accidentelles d'un gaz ou d'un liquide quelconque, d'une manière plus générale, à l'aide du  $e^{-h\chi}$  théorème de Boltzmann dont la forme spéciale, employée par Einstein<sup>1)</sup>, se prête particulièrement au but que nous poursuivons ici.

Imaginons un vase cylindrique, à section  $q$ , fermé d'un bout, communiquant avec un grand réservoir de gaz de l'autre. Un piston mobile, perméable à la chaleur, y est inséré de telle façon qu'il y enferme une certaine quantité de gaz, soit  $q$  grammes. A l'état normal, par conséquent, quand la température  $T_0$ , la pression  $p_0$  et la densité du gaz des deux côtés sont égales, le piston se trouve à une distance  $x = v_0$  du bout fermé du cylindre [ $v_0$  signifiant ici le volume spécifique correspondant à  $T_0$ ,  $p_0$ ]. A un déplacement de cette position normale, p. ex. à une diminution de  $x$ , s'opposerait un excès de pression du gaz enfermé agissant sur le piston. Mais, si nous y appliquons une force extérieure  $F = q(p - p_0)$ , pour annuler d'une part la pression constante  $p_0$  du gaz dans le réservoir, d'autre part la pression  $p$  du gaz enfermé et comprimé de manière isothermique à volume spécifique  $x = v$ , le piston sera en équilibre dans une position quelconque. Par suite des impulsions irrégulières des molécules, il occupera donc toutes ces positions, dans les limites du vase, avec le même degré de probabilité. La probabilité d'une valeur  $v \dots v + dv$  du volume spécifique sera:

$$(3) \quad W(v) dv = a dv$$

$a$  désignant une constante.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 19, p. 373 (1906), équation (I).



Considérons le système à l'état initial, avant l'application de la force  $F$ . Comme l'annéantissement de cette force équivaut à l'introduction d'une autre force  $-F$ , dérivée d'un potentiel

$$\Phi = -q \int_{v_0}^v (p - p_0) dv,$$

on aura dans ce cas, d'après le théorème de Boltzmann-Einstein,

$$W(v) dv = b e^{-h\Phi} dv. \quad (4)$$

Par  $h$  nous désignons ici le rapport  $\frac{N}{\varrho R T}$ ,  $N$  étant le nombre de molécules contenues dans 1 cm<sup>3</sup> d'un gaz à l'état normal ( $= 4 \cdot 10^{19}$ ) et  $R$  désignant la constante de la loi Boyle-Charles (pour l'air  $287 \cdot 10^6$ ). Comme  $\frac{Nq}{\varrho}$  est le nombre total de molécules du gaz enfermé  $v$ , nous aurons:

$$W(v) dv = b \frac{v}{R T_0} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv \quad (5)$$

Cette loi définit la probabilité de ce qu'une partie du gaz, contenant  $v$  molécules, occupe un volume correspondant au volume spécifique  $v$ , le volume spécifique normal étant  $v_0$ , la pression normale  $p_0$ .

§ 5. L'intégrale dans l'exposant est le travail de compression donné par l'aire contenue entre les coordonnées  $v$ ,  $p_0$  et l'isotherme  $T_0$  dans le plan des  $p$ ,  $v$ . Si l'on se borne à examiner les écarts très petits de l'état normal, on peut développer cette intégrale dans une série de Taylor:

$$\begin{aligned} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv &= \frac{(v - v_0)^2}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 + \frac{(v - v_0)^3}{2 \cdot 3} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_0 + \\ &+ \frac{(v - v_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_0 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

et l'on obtient, pour une compression contenue entre  $\delta \dots \delta + d\delta$ , la loi approximative:

$$\left. \begin{aligned} W(\delta) d\delta &= b e^{-\alpha \delta^2} d\delta \\ \alpha &= - \frac{v v_0^2}{2 R T_0} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = \frac{v}{2 R T_0 \varrho_0 \beta} = \frac{V}{2 \omega p \beta} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$\beta$  désignant le coefficient de compressibilité,  $V$  le volume occupé par la quantité donnée de substance,  $\omega$  son volume moléculaire à l'état gazeux sous la pression  $p$ .

En substituant la loi Boyle-Charles on revient à la formule (1) que nous avons déduite auparavant à l'aide d'une méthode directe.

Le coefficient  $b$  est défini par la condition:

$$(8) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\delta) d\delta = 1$$

et la valeur moyenne des déviations de la densité normale est

$$(9) \quad \bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}} = \sqrt{\frac{2R T_0 q_0 \beta}{v\pi}} = \sqrt{\frac{2\omega p \beta}{V\pi}}.$$

Ces déviations seront plus grandes, évidemment, pour un nombre  $\nu$  petit et pour une inclinaison petite de l'isotherme  $\frac{\partial p}{\partial v}$ . Pour un  $p$  maximum ou minimum, ou pour  $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ , l'état du gaz dépasse les limites de stabilité. On trouve ainsi les limites extrêmes possibles de la sursaturation ou du surchauffement.

§ 6. Examinons la possibilité de déviations plus considérables de l'état normal. Pour des valeurs  $p_0, v_0$  données (et une température correspondante) on obtient les valeurs maxima et minima de probabilité à l'aide de la condition que l'exposant dans l'expression (5) soit minimum ou maximum, c'est-à-dire:

$$\frac{\partial}{\partial v} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv = 0 \quad \text{ou} \quad p = p_0.$$

Dans le domaine où l'équation caractéristique indique l'existence de trois volumes pour une  $p_0$  donnée, deux d'entre eux  $v_0, v'$ , sont des états de probabilité maxima, la valeur intermédiaire  $v''$  est un état de probabilité minima. On peut se rendre compte de la distribution des densités dans les différentes parties d'un tel gaz au moyen d'une surface de probabilité en construisant  $W$  d'après (5) en fonction des coordonnées  $p_0$  et  $v$ , pour une  $T_0$  donnée (fig. 1).

Les points  $W_{\max.}$  et  $W_{\min.}$ , c'est-à-dire les élévations et les dépressions extrêmes, définissent une courbe correspondant à l'iso-

therme normale. Considérons d'abord l'état gazeux normal défini par le point  $A$ . Lorsque la pression normale augmente, le système atteint le point  $B$  où la substance peut exister également à l'état liquide  $B'$ , quoique la probabilité d'un tel état soit ici très petite. Mais lorsque la pression  $p_0$  augmente, la probabilité de l'état gazeux (correspondant à l'aire de la section  $B$ ) diminue et la proba-

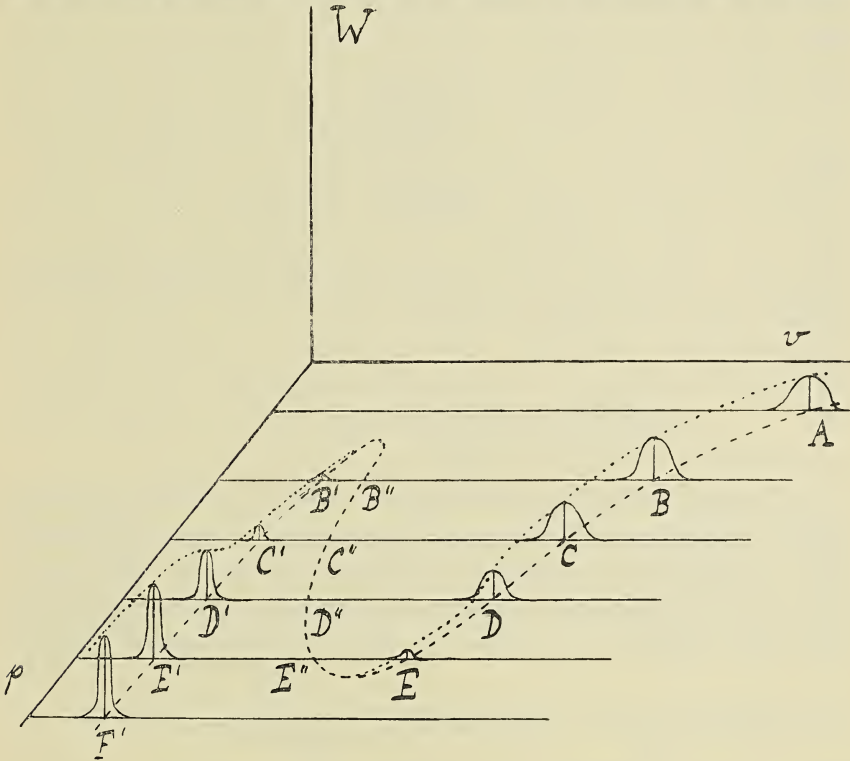


Fig. 1.

bilité de l'état liquide (section  $B'$ ) augmente. Pour évaluer les aires de ces sections, remarquons que, à cause du maximum secondaire en  $B'$ , on peut écrire:

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv + \frac{(v - v')^2}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)' + \dots$$

la courbe de section est donc assimilable à une courbe de Laplace non seulement en  $B$  mais aussi en  $B'$ . Par conséquent on a, d'après (7) et (8):



$$9) \quad \left\{ \begin{array}{l} W_{\text{gaz}} = \int_B W dv = b \sqrt{\frac{2 R T_0 Q_0 \beta}{\nu \pi}} \\ W_{\text{liquide}} = \int_{B'} W dv = b e^{\frac{\nu}{RT_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv} \sqrt{\frac{2 R T_0 Q' \beta'}{\nu \pi}} \end{array} \right.$$

d'où:

$$(10) \quad b = \frac{\sqrt{\frac{\nu \pi}{2 R T_0}}}{\sqrt{Q_0 \beta_0} + e^{\frac{\nu}{RT_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv} \sqrt{Q' \beta'}}$$

puisque la somme des aires est égale à l'unité. Le rapport des probabilités des états gazeux et liquide est:

$$(11) \quad \frac{W_{\text{gaz}}}{W_{\text{liquide}}} = \sqrt{\frac{Q_0 \beta_0}{Q' \beta'}} e^{-\frac{\nu}{RT_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv}.$$

Le point de liquéfaction normale où  $W_{\text{gaz}}$  et  $W_{\text{liquide}}$  sont égales, dépend donc à la rigueur du nombre  $\nu$  des molécules et par conséquent, de la quantité de substance présente. Mais, puisque même la plus petite particule de substance visible contient un très grand nombre  $\nu$ , la valeur de  $W_{\text{gaz}}$  sera extrêmement grande

en comparaison avec  $W_{\text{liq.}}$ , pourvu que  $\int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv$  ait une va-

leur négative appréciable; l'état liquide sera extrêmement probable, au contraire, si cette intégrale a une valeur positive appréciable. Le changement d'état d'aggrégation sera défini, à un haut degré d'approximation, par la condition:

$$(12) \quad \int_{v_0}^{v'} p dv = p_0 (v' - v_0)$$

qui est la règle posée par Maxwell.

Lorsqu'il s'agit d'une quantité de substance comprenant un nombre considérable de molécules, il faut donc imaginer les élévations

$ABCD$ ,  $D'E'F'$ , dans la figure, extrêmement hautes et escarpées, l'élévation des parties  $DE$ ,  $B'C'D'$  à peine perceptible. Par exemple, il est  $10^{40}$  fois plus probable que  $[0.2 \mu]^3$  de vapeur d'eau à une température de  $100.01^\circ$  et à une pression de 760 mm. se trouve à l'état gazeux qu'à l'état liquide.

Le diagramme de probabilité  $W$  sert à élucider ainsi les phénomènes de liquéfaction et surtout la règle de Maxwell d'une manière nouvelle, mais il accentue aussi le défaut commun de toutes les démonstrations que l'on donne de ce théorème; on y fait usage, en effet, de la partie  $E''D''C''B''$  de l'isotherme quoiqu'elle représente des états de probabilité minima.

On comprend aussi la tendance du gaz à subir des sursaturations en  $D$  et des retards d'ébullition en  $D'$ , puisque le changement d'état exige le passage par le domaine des états les moins probables. Mais nos formules ne peuvent expliquer le mécanisme des phénomènes de retard ou de faux équilibre car nous n'avons pas tenu compte de leur vraie cause, c'est-à-dire des phénomènes capillaires qui s'opposent à la naissance de gouttelettes dans la vapeur sursaturée et de bulles dans un liquide surchauffé.

§ 7. Passons à l'analyse des phénomènes qui se produisent au voisinage du point critique. Le diagramme  $W$  construit pour la température critique nous prouve que la tendance à subir des agglomérations et des raréfactions locales augmente extrêmement à cette

température. Au point critique lui-même, on a:  $\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ ; l'équation (5) se réduit donc à:

$$\left. \begin{aligned} W(\delta) d\delta &= b e^{-\gamma \delta^4} d\delta \\ \gamma &= -\frac{v}{RT_k} \frac{v_k^4}{4!} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_k \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

et la valeur moyenne de la condensation locale positive ou négative est:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt[4]{\gamma}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{4})} = \frac{0.489}{\sqrt[4]{\gamma}}. \quad (14)$$

Admettons par exemple l'équation de Van der Waals. On a alors, au point critique:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_k = -\frac{a}{81 b^5} = -\frac{27}{8} \frac{R T_k}{v_k^4},$$

$$\gamma = \frac{9\nu}{64}$$

la condensation moyenne est donc:

$$(15) \quad \bar{\delta} = \frac{1.13}{\sqrt[4]{\nu}}.$$

Notons que cette valeur est indépendante de la nature du gaz et ne dépend que du nombre de molécules  $\nu$ . Le nombre de molécules d'un gaz qui se trouvent dans un cube de dimensions égales à la longueur d'onde de la lumière jaune [ $0.6 \mu$ ]<sup>3</sup> est d'après Jeans <sup>1)</sup>,  $9 \cdot 10^6$ , et la déviation moyenne de la densité normale  $\gamma$  sera d'après (2):  $\bar{\delta} = 2.7 \cdot 10^{-4}$ . Le même volume rempli d'éther à l'état critique contient  $5.4 \cdot 10^8$  molécules d'éther, on y aurait donc d'après (15):  $\bar{\delta} = 7.2 \cdot 10^{-3}$ . Par conséquent, il peut exister des différences d'un centième dans les densités des différents éléments de volume d'un gaz à l'état critique.

§ 8. Mais une telle hétérogénéité de structure devrait s'accuser par l'apparition des phénomènes caractéristiques pour les milieux troubles: l'opalescence et le phénomène de Tyndall. Imaginons avec Lord Rayleigh <sup>2)</sup> un milieu contenant en suspension de petites particules, en nombre  $N$  par unité de volume. Supposons que chaque particule occupe un volume  $T$  et possède un indice de réfraction plus grand que celui du milieu ambiant en raison de  $(1 + \epsilon):1$ . Un milieu ainsi constitué affaiblit un rayon de lumière incidente et son coefficient d'extinction se trouve égal à:

$$(16) \quad h = \frac{32}{3} \frac{\pi^3 N T^2 \epsilon^2}{\lambda^4}.$$

Le milieu distribue l'énergie absorbée dans toutes les directions sous forme de lumière diffuse (opalescence). L'indice de réfraction apparente d'une pareille substance est plus grand que l'indice du milieu pur en raison de  $(1 + N T \epsilon):1$ . On voit que les excès po-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. **8**, p. 692 (1904).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. **41**, p. 167 (1871), **47**, p. 375 (1899), Papers **IV**, p. 400.



ositifs et négatifs de densité qui sont proportionnels aux quantités  $\varepsilon$  n'influent point sur l'indice de réfraction normal, en première approximation du moins.

Dans la formule (16), au contraire, ils entrent avec le même signe et ils y produisent un accroissement énorme du coefficient  $h$  qui détermine les phénomènes d'absorption et d'opalescence, au voisinage de l'état critique. Ainsi, en posant, pour l'éther à l'état critique, approximativement  $\varepsilon = (n_k - 1) \delta = 0.1 \delta$ , on obtiendrait [avec  $T = \lambda^3$ ,  $N = \frac{1}{T}$ ]  $h = 2.7$ ; l'intensité d'un rayon lumineux serait diminuée de moitié par suite du passage d'une couche d'éther d'épaisseur 0.26 cm. La formule (16) appliquée à l'air dans des conditions normales ne donne que  $h = 3 \cdot 10^{-8}$  ce qui veut dire que le passage d'une couche de l'épaisseur de l'atmosphère terrestre tout entière ne produirait qu'une diminution de 2 $^0$ / $_0$ .

Il est vrai que ce calcul n'est pas exact puisque les formules de Lord Rayleigh s'appliquent à des particules intérieurement homogènes et petites par rapport à la longueur des ondes lumineuses; mais s'il ne s'agit que d'une indication qualitative concernant ces phénomènes<sup>1)</sup> on peut se fier au résultat obtenu.

§ 9. Dans le voisinage de l'état critique des phénomènes d'opalescence se produisent en effet. MM. Altschul et Wesendonck les ont signalé et MM. Travers, F. Usher et S. Young les ont examiné plus en détail<sup>2)</sup>. On sait que l'opalescence est un signe très caractéristique de l'état critique; il n'apparaît que dans un intervalle de quelques dixièmes de degré au-dessus et au-dessous de la température critique. Avant la disparition du ménisque, il est visible dans le liquide et dans le gaz; après la disparition, dans la phase homogène tout entière. Les brouillards bruns observés maintes fois dans

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh considère l'air comme un milieu trouble composé de vide et de molécules gazeuses; la diffraction produite par ces molécules serait la cause de la couleur bleue du ciel et de l'extinction de la lumière dans l'atmosphère. Le coefficient  $h$ , évalué d'après Lord Rayleigh, avec  $N = 4 \cdot 10^{19}$ , est  $7 \cdot 10^{-8}$ . Dans ces phénomènes les agglomérations locales, examinées plus haut, participeraient aussi d'une manière appréciable. Mais il faudrait changer de fond le calcul de Rayleigh dans le but de tenir compte d'une manière exacte de ces agglomérations.

<sup>2)</sup> Altschul: Zeitschr. phys. Chem., **11**, p. 578 (1893); Wesendonck: Naturw. Rdschau, **22**, p. 145 (1907); Travers et Usher: Zeitschr. phys. Chem., **57**, p. 365 (1906); S. Young, Proc. Roy. Soc., **78**, p. 262 (1906); Chem. News, **94**, p. 149 (1906).

ces expériences constituent vraisemblablement un phénomène du même ordre dû à la couleur du milieu trouble dans la lumière transmise.

Pour expliquer ces phénomènes, quelques-uns des savants susmentionnés acceptent l'hypothèse, proposée par Donnan<sup>1)</sup>, d'après laquelle la tension capillaire serait nulle à l'état critique pour des surfaces planes et conserverait des valeurs finies pour des rayons de courbure très petits; par conséquent, des petites gouttelettes liquides pourraient exister (en suspension) au-dessus de la température critique. Cette hypothèse nous paraît incompréhensible. Il ne s'agit pas ici de deux substances différentes, mais d'une seule substance dont les deux phases deviennent identiques au point critique. Quelles sont donc les deux phases, gazeuse et liquide, au-dessus de la température critique, qu'imagine cette théorie? Et pourquoi l'opalescence apparaît-elle de même au-dessous de cette température? D'après l'opinion généralement admise sur la nature des forces capillaires, la tension superficielle ne devrait-elle pas être plutôt moindre pour un petit rayon de courbure que pour une surface plane?

Mais nous n'entrerons pas dans une discussion de ces objections; l'hypothèse elle-même devient superflue, en vertu de l'explication simple de ces phénomènes que fournit la Théorie Cinétique.

Notre théorie se rapproche un peu de la théorie des molécules liquidogènes et gazogènes de Traube<sup>2)</sup>; on pourrait appeler ainsi les parties  $B C D E$ , et  $B' C' D' E'$  de la substance ou, en général, les parties comprimées et rarifiées. Mais il faut remarquer qu'elles ne constituent ni des molécules proprement dites ni des petites gouttelettes mais bien des agglomérations diffuses de grandeur indéfinie, car pour chaque nombre  $\nu$  il existe une valeur  $\delta$  correspondante. D'ailleurs, en cas d'équilibre thermique, leur état est tout à fait défini par la pression  $p_0$  et la température  $T_0$ , donc la théorie classique des phénomènes critiques reste intacte, à moins que des phénomènes de retard ne se produisent; il faut remarquer à cet égard que l'établissement de l'équilibre mécanique et thermique au point critique s'accomplit avec une lenteur extrême.

<sup>1)</sup> Chem. News, **20**, p. 139 (1904); Rep. Brit. Ass. 1904, p. 504.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys., **8**, p. 267 (1902), Zeitsch. phys. Chem., **58**, p. 475 (1907); voir aussi Teichner, Ann. d. Phys. **13**, p. 595 (1904).

Nos raisonnements ne donnent pas de moyen d'évaluer la durée des agglomérations individuelles. Dans un gaz à l'état normal, la grandeur  $\delta$  qui appartient à une certaine partie de la substance subira des changements très rapides, étant comprise dans des limites positives et négatives. Mais il ne serait pas impossible que la durée de telles agglomérations soit plus considérable à l'état critique.

§ 10. Des phénomènes d'opalescence tout à fait analogues constituent le signe caractéristique bien connu d'un autre état critique, notamment du point critique de solubilité au sein des mélanges binaires. On sait que le mélange de certains liquides (p. ex. d'eau et d'acide isobutylique), à des températures basses, donne deux couches liquides coexistant avec la vapeur, de concentrations différentes  $x, x_1$ . Lorsque la température s'élève, la différence des concentrations diminue jusqu'au point  $x_k, T_k$  (température critique de solubilité) où les deux phases liquides sont identiques ce qui fait disparaître la tension capillaire à la surface de séparation<sup>1)</sup>. A des températures plus élevées, il n'existe qu'une seule phase liquide pour chaque concentration. Lorsqu'on refroidit un mélange dont la température initiale est  $T > T_k$  et dont la concentration est proche de  $x_k$ , une opalescence apparaît qui croît à mesure que l'on approche de  $T_k$  et qui se termine par l'apparition d'un brouillard blanc et par la séparation du liquide en deux couches.

Si la concentration employée diffère de  $x_k$ , ces phénomènes apparaissent à la température qui correspond à la concentration  $x$  employée, mais leur intensité décroît rapidement lorsque la différence  $x - x_k$  grandit; c'est ce qui découle clairement des mesures du coefficient d'extinction exécutées par M. Friedländer<sup>2)</sup> pour des concentrations et des températures diverses. Le même auteur a prouvé que ces phénomènes sont indépendants du temps et par conséquent qu'ils indiquent des états stables.

§ 11. C'est cette stabilité apparente qui, d'après M. Rothmund<sup>3)</sup> et M. Friedländer, rend une explication encore plus difficile puisque la suspension de petites gouttelettes que l'on pourrait supposer ne serait pas stable, les grandes gouttes augmentant d'après Lord Kelvin aux dépens des petites. M. Konow<sup>4)</sup> attribue ces phénomènes à la

<sup>2)</sup> Voir Antonow, Journ. chim. phys., 5, p. 363 (1907).

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem., 38, p. 385 (1901).

<sup>2)</sup> Zeitschr. phys. Chem., 26, p. 433 (1898).

<sup>3)</sup> Ann. d. Phys., 10, p. 360 (1903).



présence de poussières dans le liquide. D'après sa théorie, elles jouent le rôle de centres d'attraction plus grande pour l'une des deux substances mélangées et, par conséquent, elles se couvrent d'une couche de concentration différente; l'épaisseur de cette couche est d'autant plus grande que le travail nécessaire pour un changement de concentration est plus petit. Ce travail est nul au point critique, ce qui résulte de la forme des courbes de tension de la vapeur; c'est pourquoi le phénomène y est le plus nettement prononcé.

Parmi les objections que soulève cette théorie, signalons d'abord que l'hypothèse concernant l'action des poussières n'est nullement prouvée; en effet, leur rôle quasi-catalytique en présence des vapeurs sursaturées est bien différent. Il ne peut-être question de sur-saturation dans ces phénomènes. L'hypothèse qui considère l'opalescence comme un phénomène accidentel et en réalité instable est difficile à concilier avec la généralité de ces effets et l'inefficacité des forces électriques (M. Friedländer) qui suffisent à précipiter instantanément des suspensions colloïdales de résine.

§ 12. L'objection la plus importante (qui concernerait aussi l'hypothèse de Donnan si l'on voulait l'appliquer dans ce cas) est que l'hypothèse de M. Konowalow est superflue. Il n'est pas nécessaire d'invoquer l'action hypothétique des poussières puisqu'on peut expliquer aisément les faits par analogie avec les phénomènes considérés aux §§ 7—9.

Nous n'essayerons pas de donner une évaluation numérique; il nous suffira de rappeler les conditions  $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0$  qui sont remplies au point critique; d'où il résulte une tendance exagérée à subir des irrégularités de concentration  $x$ , analogues aux irrégularités de volume spécifique  $v$  considérées aux §§ 7—9. On peut construire des diagrammes de probabilité de concentration, tout à fait semblables à la fig. 1 avec  $W$  en fonction de  $p$ ,  $x$ . Remarquons enfin que l'apparition du brouillard blanc opaque signale le moment d'apparition des gouttelettes distinctes, de diamètre comparable avec la longueur des ondes lumineuses; par conséquent, elle est bien le signe de la séparation en deux phases.

§ 13. Il est évident qu'il y aura des irrégularités de concentration quoique en général beaucoup plus petites, non seulement à l'état critique de solubilité, mais dans chaque dissolution. Considérons maintenant une solution diluée et appliquons-y un raisonne-

ment tout à fait analogue à celui du § 4, en substituant au piston une paroi semi-perméable mobile et sujette à une pression osmotique d'après les lois de M. Van'tHoff. Nous obtenons encore la formule (2):

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{v\pi}}$$

mais  $\delta$  signifie à présent l'excès de concentration moyenne et  $v$  désigne le nombre des molécules de la substance dissoute qui sont contenues dans le volume donné. Par conséquent, les irrégularités de concentration augmentent en raison de la racine carrée de leur poids moléculaire, elles s'accroîtront donc surtout dans les solutions colloïdales.

Pour évaluer le pouvoir d'opalescence, revenons à (16) et considérons qu'un changement de concentration en raison de  $1:(1+\delta)$  entraîne un changement de l'indice de réfraction:

$$dn = \frac{\partial n}{\partial c} c \delta; \text{ donc } \varepsilon = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} c \delta.$$

Il en résulte:

$$h = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{\mu c}{\rho} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (17)$$

où  $\mu$  désigne le poids moléculaire de la substance,  $\rho$  la densité de la solution,  $c$  sa concentration (rapport des masses). En appliquant cette formule à des solutions aqueuses supposons  $\rho = 1$ ,  $\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} = 0.2$  (sel gemme, mastic); il résulte une opalescence appréciable pour les solutions colloïdales de poids moléculaire de l'ordre  $10^4$ . En effet, l'opalescence est un phénomène bien connu dans les solutions colloïdales; on en pourrait expliquer l'origine de la manière indiquée tout à l'heure. Mais il me semble que dans ce cas la diffraction de la lumière causée par les molécules elles-mêmes joue un rôle important, peut-être même prépondérant, puisque la formule (16) qui s'applique avec plus d'exactitude à l'effet des molécules mêmes (en posant  $T$  = volume d'une molécule) détermine l'action de cet effet à l'aide d'un coefficient du même ordre de grandeur que (17). Par conséquent, l'opinion de M. Konowalow qui considère ces phénomènes comme analogues aux phénomènes étudiés aux §§ 10–12,

ne me paraît pas fondée. Ce qu'il y a d'analogue, dans l'hypothèse de M. Konowalow et la nôtre, c'est la petitesse du travail nécessaire à la production d'une différence de concentration dans les deux cas.

§ 14. Une question qui s'impose en vue de tous ces phénomènes est de savoir s'il est possible de démontrer les irrégularités de la densité et de la concentration à l'aide de mesures directes de la longueur optique du chemin  $l$  parcouru par un rayon lumineux. Afin de faciliter le raisonnement, remplaçons chaque molécule par un cylindre parallèle au rayon lumineux, de diamètre et de hauteur égales au diamètre moléculaire  $\sigma$  (fig. 2). Ceci est permis puisqu'il s'agit ici d'un calcul approximatif, d'autant plus que la

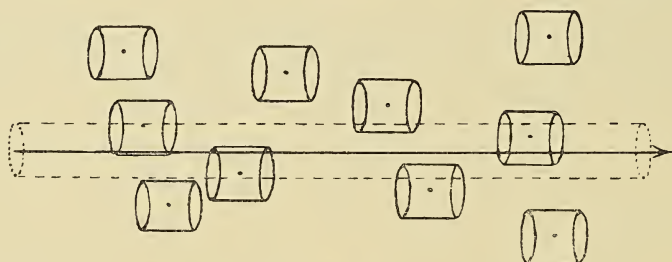


Fig. 2.

structure intérieure des molécules nous est totalement inconnue. On voit que le rayon lumineux traverse toutes les molécules dont le centre se trouve à une distance plus petite que  $\frac{\sigma}{2}$ , et décrit un chemin égal dans chacune d'elles. En cas de distribution homogène, leur nombre est:

$$(18) \quad \nu = \frac{\pi \sigma^2 l N}{4},$$

où  $N$  désigne leur nombre par cmc. Mais les irrégularités accidentelles auront pour effet d'augmenter ou de diminuer ce nombre en moyenne en raison du rapport  $(1 + \delta): 1$ . Donc, ce nombre étant proportionnel au pouvoir réfractif du gaz, la longueur du chemin optique changera de:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}(n-1) l \delta$ . Pour un gaz parfait nous aurons, d'après (2):



$$k = (n - 1) \frac{4\sqrt{2}}{\sigma} \sqrt{\frac{l}{N}} \quad (19)$$

Pour l'air, avec  $\sigma = 2.9 \cdot 10^{-8}$  cm, nous aurons  $k = 3 \cdot 10^{-2} \sqrt{l}$  ce qui signifie qu'un parcours de 100 cm y entraînerait une différence de phase  $\frac{\pi}{2}$ . Comme cette différence est tantôt positive tantôt négative, on pourrait être tenté de conclure qu'un rayon lumineux perdrait la faculté d'interférence après un tel parcours. Il me semble que cette conclusion ne serait pas justifiée. D'abord, on ne peut jamais isoler „un rayon lumineux“; la valeur moyenne pour un faisceau de rayons diminue en proportion inverse de son diamètre; pour une section de  $[0.2 \mu]^2$  elle n'est qu'un millième de la valeur trouvée plus haut. Considérons d'ailleurs qu'il n'y a pas de moyen pour constater une différence instantanée de phase; on mesure les effets lumineux en général en se servant de phénomènes analogues à la résonance dans lesquels il s'agit de l'effet composé d'une série d'ondes ce qui entraîne nécessairement un nivellement de différences individuelles. Les mêmes objections s'élèvent contre les conclusions qu'on serait tenté de tirer de nos calculs, concernant l'apparition de phénomènes analogues à la scintillation. Un essai de constatation de ces phénomènes aurait plus de chance de réussite dans les cas des §§ 7, 10, 13, mais il serait téméraire d'affirmer quoi que ce soit à cet égard.

§ 15. Considérons les conséquences des résultats trouvés dans les chapitres précédents, dans le cas où le milieu employé a la propriété de donner lieu au phénomène de polarisation rotatoire. Imaginons un faisceau de rayons parallèles polarisés passant par un tel milieu et qui tombe ensuite sur le plan de l'analyseur. Chaque rayon passe par une couche de densité un peu différente; par conséquent, les directions des oscillations lumineuses seront un peu différentes. On ajustera l'analyseur conformément à la direction moyenne de ces oscillations, mais la somme des composantes dans cette direction sera plus petite que l'oscillation primitive; en revanche, il y aura des oscillations composantes irrégulières dans une direction perpendiculaire.

<sup>1)</sup>  $= (n - 1) \sqrt{\frac{32\sqrt{2} \pi l}{1.25 \lambda}}$  où  $\lambda$  désigne le parcours libre (Jeans, Phil. Mag., 8, p. 692, 1904).

Une dépolarisation partielle en sera le résultat. une partie de la lumière se transformera en lumière naturelle. L'évaluation théorique de cet effet peut être faite de manière analogue au calcul du § 14; on démontre ainsi que l'effet en question ne peut être en général que très petit et qu'il ne peut s'accuser que dans des cas très exceptionnels, si le pouvoir rotatoire est extrêmement grand, ou peut-être dans un des cas des §§ 7, 10, 13 (où cependant l'opalescence introduirait des complications). Au point de vue théorique il est intéressant de constater que de telles mesures donneraient un moyen, tout à fait différent des méthodes usuelles, d'évaluer le diamètre des molécules, en s'appuyant sur la formule (19).

§ 16. Dans les paragraphes précédents nous avons établi certaines conclusions qui sont conformes à la Théorie Cinétique mais qui se trouvent en contradiction avec la Thermodynamique classique; elles concernent les notions du mouvement, de la densité et de la concentration; on pourrait analyser chaque quantité qui se rapporte à des corps matériels de manière analogue et on en pourrait faire usage pour construire des mécanismes théoriques capables d'agir en contradiction avec le théorème de Carnot <sup>1)</sup>.

Nous n'avons pas l'intention de discuter des cas qui ne semblent pas être réalisables; aussi nous n'ajouterons qu'un seul exemple aux précédents.

M. Bakker a démontré qu'il n'y a pas de surface de séparation (au sens exact du mot) entre un liquide et sa vapeur, mais bien une couche de transition graduelle <sup>2)</sup>. En outre, il faut considérer que les surfaces de niveau ne seront pas toutes planes; il y aura des déformations irrégulières, accidentelles et qui changeront sans cesse, par suite des irrégularités du mouvement moléculaire et surtout des irrégularités locales de la densité et par conséquent aussi de la tension capillaire. Ces déformations seront d'autant plus grandes que la tension de la surface aura été plus petite. Elles s'accroîtront donc à mesure que l'on approche de l'état critique, ou du point critique de solubilité s'il s'agit de la surface de séparation de deux

<sup>1)</sup> Voir Lippmann: Rapports du Congrès intern. de Physique, réuni à Paris en 1900, I, p. 546. Cet auteur considère de tels exemples comme des objections à la Théorie Cinétique; nous sommes de l'avis contraire; nous croyons qu'ils démontrent les limites de l'exactitude des lois de la Thermodynamique.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys., 15, p. 543 (1904).

liquides; en effet, la tension capillaire y disparaît et les irrégularités de densité et de concentration sont à leur maximum.

Cette rugosité croissante de la surface devrait s'accuser par une tendance à produire la dispersion diffuse de la lumière; la surface deviendrait „blanche“ au voisinage du point critique. La condition nécessaire pour que cela arrive est que l'épaisseur de la couche de transition de M. Bakker (qui augmente indéfiniment au point critique) ne soit pas plus grande que la longueur des ondes lumineuses; il n'y a point de réflexion si cette limite est dépassée<sup>1)</sup>.

Nous nous bornons à ces remarques, en nous réservant le sujet pour une étude expérimentale. Un calcul plus détaillé paraît impossible à cause des incertitudes concernant les forces élémentaires d'origine capillaire.

60. M. H. MERCYNG. *Podręcznik matematyczny szkół polskich za Zygmunta III. (Ein mathematisches Lehrbuch für polnische Schulen unter Sigismundus III). (Joachimi Stegmani Institutionum mathematicarum libri II, Racoviae 1630).* Mémoire présenté par M. L. Birkenmajer m. c.

Polen bildete im XVI. u. XVII. Jahrhundert ein ebenbürtiges Glied im Kreise der europäischen Nationen, die an der Renaissance der exakten Wissenschaften teilnahmen. Im XVI. Jahrh. bürgt uns dafür der Name des Kopernikus; aber auch noch in der ersten Hälfte des XVII. Jahrh. können wir Namen wie Broseius verzeichnen, der wegen seiner Verdienste den ersten Gelehrten seiner Zeit würdig zur Seite gestellt werden kann. Doch nicht nur im selbständigen Schaffen nimmt Polen einen ehrenhaften Platz ein. In manchen polnischen Schulen wurde schon im XVII. Jahrh. ein so reichhaltiger mathematischer Unterricht erteilt, wie wir ihn kaum in vielen westeuropäischen finden. Man kann dies freilich nicht von allen Schulen behaupten, aber das mathematische Lehrbuch von Stegman, das 1630 zu Raków im Sandomirischen gedruckt und für die berühmte Rakower Schule bestimmt war, gibt uns davon, wenigstens für die besagte Schule, ein Zeugniß. Die Rakower Schule, ein fünfklassiges Gymnasium, von polnischen Unitariern oder Antitrinitariern gegründet, aber auch von vielen Ka-

<sup>1)</sup> Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc., 11, p. 51 (1880). Papers. I, p. 461.



tholiken und Protestanten besucht, zählte bis 1000 Schüler und existierte von 1602 bis 1638. Der Autor unseres Lehrbuches Joach. Stegman war während einiger Jahre um 1630 Rektor der Schule und Professor der Mathematik. Ein Deutscher von Geburt, evange-

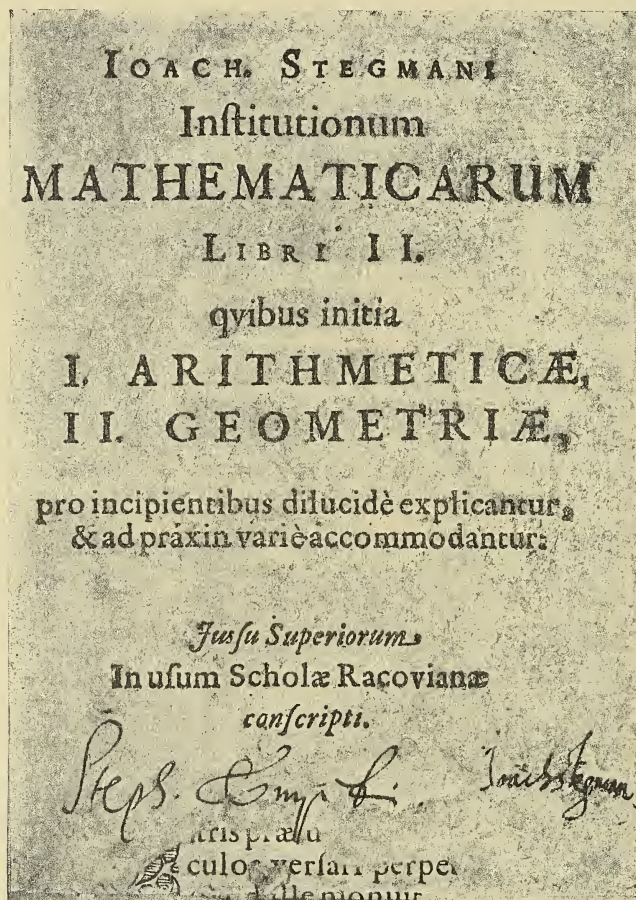


Fig. 1.

lischer Prediger aus Brandenburg, gab er seinen Berut und den alten Glauben auf und kam als Antitrinitarier nach Polen, wo damals diese Sekte sich voller Duldung erfreute. Nach einigen Jahren ging er dann weiter nach Siebenbürgen zu den dortigen Antitrinitariern, wo er auch in Klausenburg um 1633 starb.

Das von ihm für die Rakower Schule verfaßte und in Raków gedruckte Lehrbuch ist deshalb als Maßstab für den mathematischen Unterricht in polnischen Schulen unter Sigismund III. höchst interessant. Das Buch umfaßt zwei Teile, von denen der erste der

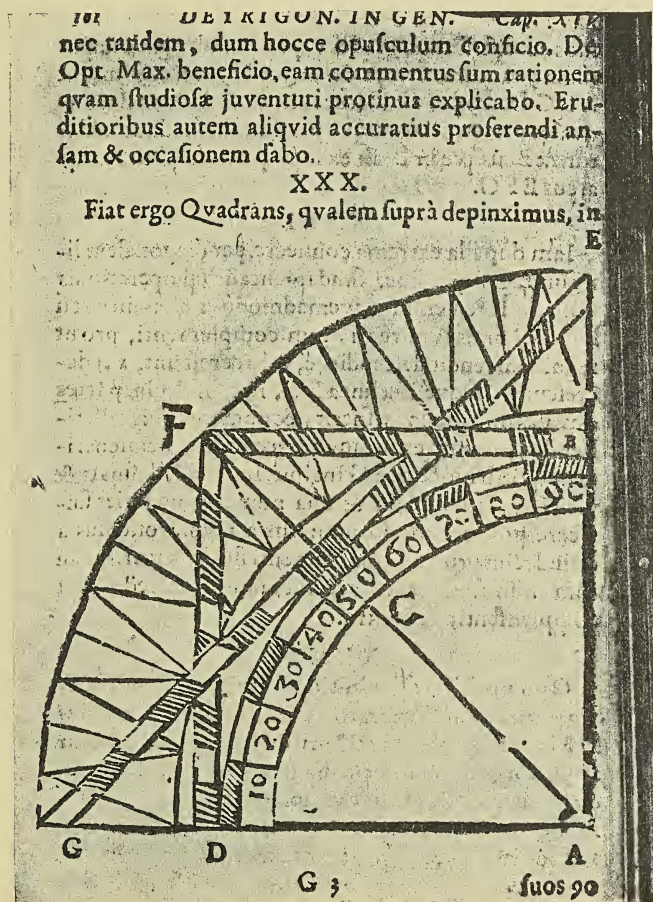


Fig. 2.

Arithmetik, der zweite der Geometrie gewidmet ist. Jeder Teil hat besondere Widmungen an Schüler von angesehenen Familien. In diesen Widmungen, von denen die erste an die Söhne des Lubliner Wojewoden Tarlo, die zweite an die des Kämmerers Niemirycz gerichtet ist, erzählt uns der Verfasser von der hohen Wichtigkeit der



mathematischen Wissenschaft, im besonderen für die Erforschung der Natur und für die Praxis. Auf diese Weise sehen wir in Stegman einen ebenbürtigen Zeitgenossen der Bewegung, die von Galilei und Descartes ausgehend, später in Newton gipfelte. Der Autor

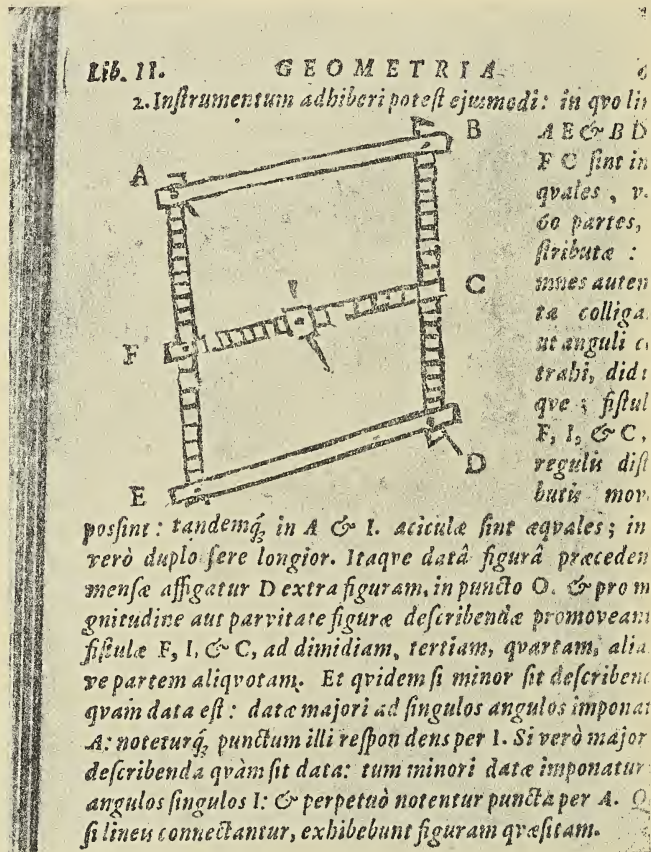


Fig. 3.

zeigt uns, daß ihm das Allerneueste in der Wissenschaft bekannt ist. Die Werke von Kepler, Galilei, Napier, sogar die logarithmischen Tafeln von Vlacq, die erst im Jahre 1628 erschienen waren, werden in einem Werke zitiert, das in Polen im J. 1629 geschrieben ist. Wenn wir den Zustand des damaligen Postwesens bedenken, so müssen wir über dieses *up to date* staunen. Der Vortrag der Arithmetik bewegt sich ganz in den Grenzen, die wir in



dieser Disziplin noch jetzt innehalten. Neu für die damalige Zeit waren die Dezimalbrüche, die zwar, analog den Sexagesimalbrüchen, schon von Stevin 1585 vorgeschlagen wurden, und dann von Bürgi in jetziger Gestalt (mit Halbkreis statt mit Komma) geschrieben wurden, bei denen jedoch Stegman noch eine weitere Vereinfachung — Linie statt Halbkreis — (übrigens auch diesen) vorschlägt. Dieser Teil der Arithmetik wird von ihm zum ersten Mal in Polen vorgetragen.

Die Geometrie bildet hauptsächlich die Grundlage für die praktische Meßkunde. Die geometrischen Formeln und Ausdrücke werden überall für praktische Anwendung gebraucht. Die Geometrie umfaßt auch die Trigonometrie. Dabei schlägt der Autor vor, statt trigonometrische oder trigonometrisch-logarithmische Tafeln zu gebrauchen, die trigonometrischen Funktionen vermittelt eines von ihm konstruierten *Quadrans resolutus* (siehe Zeichnung) mechanisch zu bestimmen, da er ganz richtig meint, für die Meßkunde genüge ein solcher Apparat, ohne daß man mit den vielen Ziffern der Tafeln manipulieren müsse.

Der Verfasser gibt auch eine Beschreibung eines Pantographen in seinem Buche. Da, so viel bis jetzt bekannt, der Pantograph zum ersten Mal 1631 vom Jesuiten-Pater Scheiner beschrieben worden ist, so hat also unser Autor die wissenschaftliche Priorität in dieser Hinsicht, da sein Buch schon 1629 fertig vorlag und 1630 gedruckt war. Auf diese Weise ist dieses Instrument zuerst in Polen bekannt geworden.

Überhaupt ist das Buch eine schöne Gabe des Verfassers an das Land, das ihn gastfreundlich aufgenommen hat und ein beredtes Zeugniß von dem hohen Stande des mathematischen Unterrichtes in einer polnischen Schule in der ersten Hälfte des XVII. Jahrhunderts.

---

61. M. HUGO ZAPĄŁOWICZ m. c. **Krytyczny przegląd roślinności Galicyi, część XI.** (*Revue critique de la flore de la Galicie, XI partie*).

Dans la partie présente comprenant la fin des Chenopodiaceae et les Amarantaceae, l'auteur communique en outre la découverte de l'espèce suivante qui est nouvelle:

*Atriplex polonicum* m. Caulis adscendes, 55—85 cm altus, a basi patule ramosus vel ramosissimus, rarius erectus altior et minus ramosus ad 1·07 m altus; folia valde tenuia, subtus paululo lepidota, laete pro parte magis prasino viridia, in petiolis 2·5—3·5 cm rarius ad 4—5 cm longis, late triangulari subsagittato hastata, acuta vel acuminata, inferiora 7—10·5 cm longa 6—9 cm lata, nonnulla ad 11 cm longa ad 9·5 cm lata, inaequaliter grosse sinuato dentata, basi subsagittato (sinuato sagittato) hastata in petiolum subito contracta, lobi basiales elongati ad 2—2·5 cm longi, partim horizontales vel sursum arcuati partim plus minusve reversi, margine inferiore saepissime dente manifesto reverso instructi, folia suprema lanceolata hastata parce dentata vel integra; inflorescentia in statu maturo diffusa, florum glomeruli in spicas spurias elongatas ramosas rarius simplices, tenues laxas erectiusculas inferne vel supra medium foliolatas, dispositi; flores feminei omnes bracteati, bractee basi connatae, exakte rhombeae, fructiferae 2·5—3·5—4 mm longae 1·3—1·5—2 mm latae, in exemplis a Kloeber lectis nonnullae elongatae ad 5·5 mm longae 3 mm latae, bractee acuminatae, supra basin manifeste cuneatam denticulo instructae obsolete hastatae de cetero integrae aut integerrimae, disco magis sparse lepidotae, viridulae, obsolete venosae, appendicibus viridulis dentiformibus longiusculis tectae (muricatae); pericarpium membranaceum, semina verticalia 1·2—1·8 mm ad 2 mm longa; perigonia mascula viridi flavescencia, 5-fida. 1—1·2 mm longa, laciniae acutiusculae minore e parte obtusiusculae, stamina 5 basi annulato connata.

Cetera ut in *A. microspermo* Waldst. et Kit. — a quo foliis maioribus, subsagittato hastatis, semper dentatis, tenuibus, dilutioribus, longius petiolatis, bracteis exakte rhombeis angustioribus acuminatis integris aut integerrimis etc. et loco natali distinguitur. De cetero propius videtur *A. calotheco* (Rafn.) Fries, a quo imprimis bracteis integris rhombeis differt.

Brody, ad fossas cum aqua stagnanti in terra humida pingui herbida uno loco frequens, rarius in hortis locis umbrosis herbidis.

---

62. M. M. P. RUDZKI m. c. *Uwaga do rozprawy mojej pod tytułem „La gravité etc....“* [Bulletin Acad. des Sc. Crac., Octobre 1907, pp. 937—958]. (*Remarque au sujet de mon mémoire „La gravité à Cracovie, S. Francisco etc.“ ...* [Ce Bulletin, Octobre 1907, pp. 937—958]).

M. F. R. Helmert m'a fait observer qu'en rapprochant les citations à la page 937 et à la page 956 du dit mémoire l'on pourrait croire que les remarques se trouvant aux pages 956 et 957 se rapportent à sa méthode dite de „condensation“. Je tiens à souligner qu'une pareille supposition serait entièrement erronée. Les remarques que j'ai faites aux pages 956—957 se rapportent exclusivement aux valeurs de la gravité tirées du Rapport présenté par M. Helmert en 1901 à la Commission Geodésique Internationale, cité d'ailleurs au bas de la page 956. Ces valeurs, il est vrai, ont été réduites par M. Helmert mais non d'après sa méthode de condensation; elles ont été réduites à l'aide d'un procédé semblable au procédé autrefois proposé par Bouguer et qui ne constitue que le premier pas vers la réduction de condensation.

---



## Table des matières par noms d'auteurs

contenues dans le Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie.  
(Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles).

**Année 1907.**

Le nombre inscrit à la suite de chaque Mémoire indique la page.

**Boland (A).** Sur la réaction du gaïac et de l'oxyhémoglobine 196.

— Sur la réaction d'aloïne avec l'oxyhémoglobine 441.

**Bruner (L).** Sur la conductibilité électrique du brome et de l'iode en solution nitrobenzénique 731.

— et **Tolloczko (St).** Sur la vitesse de dissolution des corps solides, II partie 672.

— et **Dłuska (J).** Sur la dynamique chimique de la bromuration du toluène 691.

**Czajkowski (J).** Sur la préparation artificielle des sérums thérapeutiques 127.

**Dąbrowski (S).** Sur la nature chimique de la matière colorante fondamentale des urines 777.

**Dłuska (J).** v. Bruner (L).

**Dziewulski (W).** Perturbations séculaires dans le mouvement de certaines petites planètes causées par la planète Mars 651.

**Goldfinger (G).** Sur le développement des sacs lymphatiques dans les membres postérieurs de la Grenouille 259.

**Grabowski (L).** Sur les erreurs physiologiques dans les mesures astronomiques faites au moyen de micromètres d'occultation 278.

**Grzybowski (J).** Borysław. Une monographie géologique 87.

**Humnicki (V).** Sur la condensation de l'acétoguanamine avec des aldéhydes aromatiques 16.

**Jentys (E).** Sur la nature chimique et la structure de l'amidon 203.

**Karpiński (A).** et **Niklewski (B).** De l'influence de la matière organique sur la nitrification dans les cultures impures 596.

**Kling (K).** Sur l'aldéhyde para-tolylacétique et ses dérivés 448.

**Konopacki (M).** Sur la respiration des lombrics 357.

**Korczyński (A).** et **Marchlewski (L).** Études sur les matières colorantes des racines de *Datisca Cannabina*, II, 124.

**Korn (A).** Solution générale du problème biharmonique dans l'espace 837.

**Kowalewski (M).** Études helminthologiques, X partie. Contribution à l'étude de deux Cestodes d'oiseaux 774.

**Koźniewski (T).** et **Marchlewski (L).** Études sur la chlorophylle 616.

**Krzemieniewski (S).** Études physiologiques sur l'*Azotobacter chroococcum* Beij. 746.

**Kudelka (W).** Anatomie comparée des organes végétatifs des Groseilliers (Ribes) 24.  
**Kulczyński (Vl).** Fragmenta arachnologica, V. 570.

**Laub (J).** Sur les rayons cathodiques secondaires 61.

**Lewiński (L).** Les dépôts jurassiques de la „chaîne de Sulejów“ 1026.

**Łoziński (W).** L'origine des cavités lacustres pleistocènes de la Basse-Galicie 738.

**Marchlewski (L).** Nouvelle preuve de la parenté chimique entre la matière colorante du sang et la chlorophylle 57.

— et **Robel (J).** Études sur les chlorophylles 1037.

— v. **Korczyński (A).**

— v. **Koźniewski (T).**

**Merczyng (H).** Sur le mouvement des liquides à grande vitesse par des conduites très larges 431.

— **Joachimi Stegmani** Institutionum mathematicarum libri II. Racoviae 1630, 1075.

**Mernuowicz (J).** et **Zaleski (J).** Études sur les hémimes 633.

**Morozewicz (J).** Sur la composition chimique de la réphéline 958.

**Natanson (L).** Sur la théorie électro-magnétique de la dispersion et de l'extinction dans les corps gazeux 316.

**Niemientowski (St).** Sur la condensation de l'acide anthranilique avec l'éther benzoylacétique. II-e partie 895.

**Niklewski (B).** v. **Karpiński (A).**

**Nowak (J).** La flore fossile sénonienne de Potylicz 45.

**Piasecki (E).** Contribution à l'étude des lois du travail musculaire volontaire 292.

**Raciborski (M).** Sur la croissance des cellules à pas 898.

**Robel (J).** v. **Marchlewski (L).**

**Rosenhauch (E).** Sur le développement embryonnaire de la cellule mucipare 529.

**Rudzki (M. P.).** Sur la profondeur du foyer du tremblement de terre de la Calabre du 8. Sept. 1905. 40.

— La gravité à Cracovie, à S. Francisco et à Dehra-Dun, réduite à l'aide d'une nouvelle méthode 937.

— Remarque au sujet de mon mémoire „La gravité à Cracovie, S. Francisco etc. . . .“ 1081.

**Sadzewicz (M).** Sur l'ainsi dite fatigue photo-électrique des plaques métalliques 497.

**Saski (St).** Sur les microbes anaérobies dans les tissus normaux 255.

**Siedlecki (M).** Étude de la structure et du cycle évolutif de *Caryotropha Masnili* 453.

**Sierpiński (W).** Sur le développement de l'expression  $\int^m a$  en un produit infini 1052.

**Smoluchowski (M).** Contribution à la théorie du mouvement des liquides visqueux; en particulier des problèmes en deux dimensions 1.

— Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs 1057.

**Thullie (Z).** Sur les phénomènes du diamagnétisme et la théorie des électrons 749.  
**Tołłoczko (St).** v. Bruner (L).

**Welecki (S).** Sur l'action physiologique de la glande surrénale et de l'adrénaline 768.

**Wójcik (K).** Blocs exotiques dans le flysch de Krubel Wielki près de Przemyśl 499.

**Wóycicki (Z).** Les noyaux dans les cellules des appendices du suspenseur de la capucine 550.

— Structure du sac embryonnaire de la capucine 557.

**Zakrzewski (C).** Sur un analyseur elliptique à pénombre 1016.

**Zaleski (J).** Applications de la méthode des combustions élémentaires de M. Dennstedt aux analyses des dérivés de la matière colorante du sang 646.

— v. Merunowicz (J).

**Zapałowicz (H).** Revue critique de la flore de la Galicie, VIII partie, 59.

— Revue critique de la flore de la Galicie, IX partie, 253.

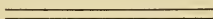
— Revue critique de la flore de la Galicie, X partie, 631.

— Revue critique de la flore de la Galicie, XI partie, 1079.

**Zaremba (S).** L'équation biharmonique et une classe remarquable de fonctions fondamentales harmoniques 147.

**Żłobicki (L).** L'influence du radium sur la conduction électrolytique des solutions colloïdales 1009.

**Żorawski (K).** Sur une relation concernant les équations aux dérivées partielles du premier ordre 1040.



Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Władysława Natansona.

Kraków, 1907. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

28 Grudnia 1907.



# PUBLICATIONS DE L'ACADEMIE 1873—1902

Librairie de la Société anonyme polonaise  
(Spółka wydawnicza polska)  
à Cracovie.

## Philologie. — Sciences morales et politiques.

- »Pamiętnik Wydz. filolog. i hist. filozof.« (*Classe de philologie, Classe d'histoire et de philosophie. Mémoires*), in 4-to, vol. II—VIII (38 planches, vol. I épuisé). — 118 k.
- »Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. filolog.« (*Classe de philologie. Séances et travaux*), in 8-vo, volumes II—XXXIII (vol. I épuisé). — 258 k.
- »Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń Wydz. hist. filozof.« (*Classe d'histoire et de philosophie. Séances et travaux*), in 8-vo, vol. III—XIII, XV—XLII, (vol. I, II, XIV épuisés, 61 pl.) — 276 k.
- »Sprawozdania komisji do badania historii sztuki w Polsce.« (*Comptes rendus de la Commission de l'histoire de l'art en Pologne*), in 4-to, vol. I—VI (115 planches, 1040 gravures dans le texte). — 77 k.
- »Sprawozdania komisji językowej.« (*Comptes rendus de la Commission de linguistique*), in 8-vo, 5 volumes. — 27 k.
- »Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce.« (*Documents pour servir à l'histoire de la littérature en Pologne*), in 8-vo, 10 vol. — 57 k.

Corpus antiquissimorum poetarum Poloniae latinorum usque ad  
Joannem Cochanovium, in 8-vo, 4 volumes.

Vol. II, Pauli Crosnensis atque Joannis Visliciensis carmina, ed. B. Kruczkiewicz. 4 k.  
Vol. III, Andreae Cricii carmina ed. C. Morawski. 6 k. Vol. IV, Nicolai Hussoviani Carmina,  
ed. J. Pelczar. 3 c. — Petri Roysii carmina ed. B. Kruczkiewicz. 12 k.

»Biblioteka pisarzy polskich.« (*Bibliothèque des auteurs polonais du XVI e. XVII siècle*), in 8-vo, 41 livr. 51 k. 80 h.

Monumenta medii aevi historica res gestas Poloniae illustrantia,  
in 8-vo imp., 15 volumes. — 162 k.

Vol. I, VIII, Cod. dipl. eccl. cathedr. Cracov. ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. II, XII  
et XIV. Cod. epistol. saec. XV ed. A. Sokołowski et J. Szujski; A. Lewicki. 32 k. — Vol.  
III, IX, X, Cod. dipl. Minoris Poloniae, ed. Piekosiński. 30 k. — Vol. IV, Libri antiquissimi  
civitatis Cracov. ed. Piekosiński et Szujski. 10 k. — Vol. V, VII, Cod. diplom. civitatis Cracov.  
ed. Piekosiński. 20 k. — Vol. VI, Cod. diplom. Vitoldi ed. Prochaska. 20 k. — Vol. XI, Index  
actorum saec. XV ad res publ. Poloniae spect. ed. Lewicki. 10 k. — Vol. XIII, Acta capitulo-  
rum (1408—1530) ed. B. Ulanowski. 10 k. — Vol. XV, Rationes curiae Vladislai Jagellonis et  
Hedvigis, ed. Piekosiński. 10 k.

Scriptores rerum Polonicarum, in 8-vo, 11 (I—IV, VI—VIII, X, XI,  
XV, XVI, XVII) volumes. — 162 k.

Vol. I, Diaria Comitiorum Poloniae 1548, 1553, 1570. ed. Szujski. 6 k. — Vol. II, Chro-  
nicorum Barnardi Vapovii pars posterior ed. Szujski. 6 k. — Vol. III, Stephani Medeksza com-  
mentarii 1654 — 1668 ed. Seredyński. 6 k. — Vol. VII, X, XIV, XVII Annales Domus profes-  
sae S. J. Cracoviensis ed. Chotkowski. 14 k. — Vol. XI, Diaria Comitiorum R. Polon. 1587 ed.  
A. Sokołowski. 4 k. — Vol. XV, Analecta Romana, ed. J. Korzeniowski. 14 k. — Vol. XIV,  
Stanisłai Temberski Annales 1647—1656, ed. V. Czermak. 6 k.

Collectanea ex archivo Collegii historici, in 8-vo, 8 vol. — 48 k.

Acta historica res gestas Poloniae illustrantia, in 8-vo imp., 15 vo-  
lumes. — 156 k.

Vol. I, Andr. Zembrzdowski, episcopi Vladisl. et Cracov. epistolae ed. Wisłocki 1546—  
1553. 10 k. — Vol. II, (pars. 1. et 2.) Acta Joannis Sobieski 1629—1674, ed. Kluczycki. 20 k. —

Vol. III, V, VII, Acta Regis Joannis III (ex archivo Ministerii rerum exterarum Gallicii) 1674—1683 ed. Waliszewski. 30 k. — Vol. IV, IX, (pars 1. et 2.) Card. Stanisłai Hosii epistolae 1525—1558 ed. Zakrzewski et Hipler. 30 k. — Vol. VI, Acta Regis Joannis III ad res expeditionis Vindobonensis a. 1683 illustrandas ed. Kluczycki. 10 k. — Vol. VIII (pars 1. et 2.), XII (pars 1. et 2.), Leges, privilegia et statuta civitatis Cracoviensis 1507—1795 ed. Piekosiński. 40 k. Vol. X, Lauda conventuum particularium terrae Dobrinensis ed. Kluczycki. 10 c. — Vol. XI, Acta Stephani Regis 1576—1586 ed. Polkowski. 6 k.

Monumenta Poloniae historica, in 8-vo imp., vol. III—VI. — 102 k.

Acta rectoralia almae universitatis Studii Cracoviensis inde ab anno MCCCCLXIX, ed. W. Wisłocki, T. I, in 8-vo. — 15 k.

»Starodawne prawa polskiego pomniki.« (*Anciens monuments du droit polonais*) n 4-to, vol. II—X. — 72 k.

Vol. II, Libri iudic. terrae Cracov. saec. XV, ed. Helcel. 12 k. — Vol. III, Correctura statutorum et consuetudinum regni Poloniae a. 1532, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. IV, Statuta synodalia saec. XIV et XV, ed. Heyzmann. 6 k. — Vol. V, Monumenta literar. rerum publicarum saec. XV, ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VI, Decreta in iudiciis regalibus a. 1507—1531 ed. Bobrzyński. 6 k. — Vol. VII, Acta expedition. bellic. ed. Bobrzyński, Inscriptiones clendiales ed. Ulanowski. 12 k. — Vol. VIII, Antiquissimi libri iudiciales terrae Cracov. 1374—1400 ed. Ulanowski. 16 k. — Vol. IX, Acta iudicii feodalis superioris in castro Golez 1405—1546. Acta iudicii criminalis Muszynensis 1647—1765. 6 k. — Vol. X, p. 1. Libri formularum saec. XV ed. Ulanowski. 2 k.

Volumina Legum. T. IX. 8-vo, 1889. — 8 k.

### Sciences mathématiques et naturelles.

»Pamiętnik.« (*Mémoires*), in 4-to, 17 volumes (II—XVIII, 178 planches, vol. I épuisé). — 170 k.

»Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń.« (*Séances et travaux*), in 8-vo. 41 vol. (319 planches). — 376 k.

»Sprawozdania komisji fizyograficznej.« (*Comptes rendus de la Commission de physiographie*), in 8-vo, 35 volumes (III, VI — XXXIII, 67 planches, vol. I, II, IV, V, épuisés). — 274 k. 50 h.

»Atlas geologiczny Galicyi.« (*Atlas géologique de la Galicie*), in fol., 12 livraisons (64 planches) (à suivre). — 114 k. 80 h.

»Zbiór wiadomości do antropologii krajowej.« (*Comptes rendus de la Commission d'anthropologie*), in 8-vo, 18 vol. II—XVIII (100 pl., vol. I épuisé). — 125 k.

»Materiały antropologiczno-archeologiczne i etnograficzne.« (*Matériaux anthropologiques, archéologiques et ethnographiques*), in 8-vo, vol. I—V, (44 planches, 10 cartes et 106 gravures). — 32 k.

Świątek J., »Lud nadrański, od Gdowa po Bochnię.« (*Les populations riveraines de la Raba en Galicie*), in 8-vo, 1894. — 8 k. Górski K., »Historja piechoty polskiej« (*Histoire de l'infanterie polonaise*), in 8-vo. 1893. — 5 k. 20 h. »Historja jazdy polskiej« (*Histoire de la cavalerie polonaise*), in 8-vo, 1894. — 7 k. Balzer O., »Genealogia Piastów.« (*Généalogie des Piasts*), in 4-to, 1896. — 20 k. Finkel L., »Bibliografia historyi polskiej.« (*Bibliographie de l'histoire de Pologne*) in 8-vo, vol. I et II p. 1—2, 1891—6. — 15 k. 60 h. Dickstein S., »Hoëne Wronski, jego życie i dzieła.« (*Hoëne Wronski, sa vie et ses oeuvres*), lex. 8-vo, 1896. — 8 k. Federowski M., »Lud białoruski.« (*L'Ethnographie de la Russie Blanche*), in 8-vo, vol. I—II. 1897. 13. k.

»Rocznik Akademii.« (*Annuaire de l'Académie*), in 16-o, 1874—1898 25 vol. 1873 épuisé) — 33 k. 60 h.

»Pamiętnik 15-letniej działalności Akademii.« (*Mémoire sur les travaux de l'Académie 1873—1888*). 8-vo, 1889. — 4 k.















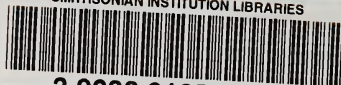








SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01354 8078